

1839.

ANNALEN

No. 10.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XXXXVIII.

- I. *Ueber die Becquerel'sche Kette und die Elektricitäts-Erregung durch gegenseitige Berührung von Flüssigkeiten im Allgemeinen;*

von G. Th. Fechner.

(Schluss von S. 26.)

Verschiedene Umstände, welche bei Flüssigkeitsketten in Betracht kommen.

24) *Einfluss der Berührungsgröße auf die elektromotorische Kraft.* Bei der im Vorigen, so wie im Folgenden angewandten Versuchsweise communicirte eine Flüssigkeit mit der andern nur durch die kleinen capillaren Oeffnungen der Verbindungsröhrchen. Es schien mir nützlich zu untersuchen, ob nicht durch Vermehrung der Communicationspunkte die Kraft wachsen würde. Allein es hat sich hievon ganz entschieden das Gegentheil ergeben, was ebenfalls der bisher üblichen Ansicht von der Becquerel'schen Kette wenig günstig ist. In der That zeigen die folgenden Versuche, daß die Zahl der Communicationsröhren für die Wirkung gleichgültig ist.

25) *Salpetersäure mit Kochsalz,* welches einen noch kräftigeren Strom giebt, als Salpetersäure mit Kali (vergl. den folgenden Abschnitt), war zwischen Brunnenwasser gebracht. Die Kochsalzlösung ward zu jedem neuen Versuche erneuert, weil der vorige schon etwas Säure damit vermischt haben mußte, und überhaupt war alles, außer der Zahl der Verbindungsröhrchen, bei den successiven Versuchen gleich gemacht.

Der Röhren, welche die Function von No. 3 vertreten sollten, hatte ich drei, alle mit derselben Salpe-

tersäure gefüllt; sie mögen α , β und γ heißen. Es wurden folgende Ausschläge erhalten:

Bei Anwendung von	α	20	$+\frac{1}{2}$
	$\alpha + \beta$	21	-0
	β	$21\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
	$\beta + \gamma$	$20\frac{1}{4}$	-0
	γ	23	-2
	$\alpha + \beta + \gamma$	19	$+1\frac{1}{3}$

Einige Wiederholungen dieses Versuches gaben ein ganz analoges Resultat. Von selbst versteht es sich freilich, dass, wo der Widerstand der Flüssigkeit in den Röhren in Betracht käme, die drei Röhren eine stärkere Kraft geben müfsten, als zwei oder eine; es konnte aber dieser Widerstand unter den Umständen des Versuchs ganz vernachlässigt werden, da er verschwand gegen denjenigen Widerstand, welchen der lange Multiplikator, der Uebergangswiderstand des Platins, und das Brunnenwasser der zuleitenden Gefäße und der Röhren No. 1 und 2 in die Kette brachten.

Dasselbe, wie der vorige Versuch, beweist noch einfacher der folgende: *käufliche Salpetersäure* und (*Aetz-Natron*) befanden sich zwischen Brunnenwasser. Die Verbindung der beiden ersten geschah durch eine Röhre voll gleicher Salpetersäure. Der Ausschlag auf Seiten der Salpetersäure betrug $13,5 + 0,9$; $12 + 1,8$; 11 etc. Als nach einigen Minuten die stehende Ablenkung noch $5^{\circ},5$ betrug, wurden neben der Verbindungsrohre der erregenden Gefäße noch drei andere Röhren mit käuflicher Salpetersäure eingesetzt, so dass jetzt vier Röhren, statt vorhin einer, vorhanden waren. Es konnte aber nicht die mindeste Zunahme der Kraft wahrgenommen werden, ungeachtet ich eine kleine Zunahme erwartet hätte durch verminderter Leitungswiderstand. Der Mangel aller merklichen Zunahme beweist, dass auch hier der Widerstand einer Salpetersäureröhre schon verschwand gegen den übrigen Leitungswiderstand der Kette.

Auf noch eine andere Weise wird der Umstand, daß die Menge der Berührungspunkte der Flüssigkeiten keinen Einfluß auf die elektromotorische Kraft hat, durch folgenden Versuch bewiesen.

Wir haben gesehen (No 13), daß, wenn die Communicationsröhre der erregenden Gefäße mit derselben Flüssigkeit gefüllt war, welche sich auch in dem zuleitenden befand, unter keinen Umständen eine wirksame Strömung erfolgte. Man kann es, wie leicht zu erachten, dann so ansehen, als wenn zwei gleiche Flüssigkeitsketten einander in entgegengesetzter Richtung angeordnet wären.

Nun wurde in einem Fall käufliches *Vitriolöl* (welches durch Stehen an der Luft seine rauchende Eigenschaft eingebüßt hatte) mit *Kali* zwischen Salpetersäure, welche mit 20 Vol. Wasser verdünnt war, gebracht, und beide erregende Gefäße durch eine Röhre voll gleicher verdünnter Salpetersäure verbunden, während auch die Röhren No. 1 und 2 damit gefüllt waren. Der Kreis der Flüssigkeiten läßt sich hienach als aus folgenden zwei entgegengesetzt gerichteten Ketten bestehend denken:

1. Schwefelsäure, verdünnte Salpetersäure, Kali.

2. Kali, verdünnte Salpetersäure, Schwefelsäure; wenn die erste durch die Hälfte der Flüssigkeiten in den erregenden Gefäßen mit der Flüssigkeit ihrer Verbindungsrohre dargestellt wird, die zweite durch die andere Hälfte der Flüssigkeiten in den erregenden Gefäßen mit der Flüssigkeit der Röhren 1 und 2, und der zuleitenden Gefäße.

Wenn nun die elektromotorische Kraft mit der Menge der Berührungspunkte wüchse, so hätte diejenige Kette das Uebergewicht erlangen müssen, in welcher man die Anzahl der Communicationspunkte über die der andern vergrößerte. Es wurden demgemäß neben der Röhre No. 1 noch drei andere, mit verdünnter Salpetersäure gefüllte Röhren eingesetzt, eben so neben der Röhre

No. 2, so dass die Zahl der Berührungs punkte auf jeder Seite in der Kette vervierfacht war; allein die Wirkung blieb Null nach wie vor. Als aber jetzt die mit verdünnter Salpetersäure gefüllte Verbindungs röhre der erregenden Gefäße mit einer, mit Kali gefüllten Röhre vertauscht wurde, betrug der erste Ausschlag über 40°.

25) *Untersuchung, ob ein Uebergangswiderstand zwischen verschiedenen Flüssigkeiten stattfinde.* Ich wünschte zu erforschen, ob wohl auf ähnliche Weise, als zwischen festen und flüssigen Körpern, so auch zwischen verschiedenen flüssigen Körpern ein Uebergangswiderstand stattfinde. Der nachfolgende Versuch kann in dieser Hinsicht freilich nicht als ganz entscheidend angesehen werden, und erfordert noch Wiederholung mit anderen Flüssigkeiten; indess zeigt er jedenfalls evident für die Abwechselung von käuflicher Salpetersäure mit Brunnenwasser, dass, wenn ein solcher Widerstand stattfinden sollte, er klein genug seyn müfste, um durch den Widerstand selbst einer geringen Strecke Brunnenwassers überboten zu werden, und überhaupt ist aus dem Versuche selbst kein Anlass zu schöpfen, einen solchen Widerstand zu vermuthen. Er wurde auf folgende Weise angestellt.

Es wurden drei Gefäße *a*, *a'*, *a''* (Taf. I Fig. 3) mit käuflicher Salpetersäure und drei dergleichen mit Brunnenwasser *b*, *b'*, *b''* auf die in der Figur 3 angegebene Weise angeordnet. In *a* wurde eine Platinplatte, in *b* eine Zinkplatte gestellt, die durch den Multiplikator verbunden wurden. Die Gefäße *a*, *a'*, *a''* wurden erst für sich durch Röhren mit käuflicher Salpetersäure, und die Gefäße *b*, *b'*, *b''* durch Röhren mit Brunnenwasser verbunden, um gleiches Niveau zu erzeugen, dann wurde *a* mit *b*, *a'* mit *b'* und *a''* mit *b''* eine Zeit lang durch Röhren mit Brunnenwasser verbunden, um auch Gleichgewicht des Niveaus zwischen beiden Reihen der Gefäße zu erzeugen. Es floß dabei keine Säure in die

Wassergefäße über. Um dies beurtheilen zu können war das Wasser in den Verbindungsrohren mit etwas, Lackmus geblättert. Diese Vorsichten wurden getroffen, damit nicht während des Versuchs eine Bewegung der Flüssigkeiten zu einander stattfinde. Es wurden nun die queren Zwischenröhren entfernt und bei Seite gelegt, und wiederum a mit a' , a' mit a'' durch Röhren mit Säure, b mit b' , b' mit b'' durch Röhren mit Brunnenwasser, überdies auch a'' mit b'' durch eine Röhre mit Brunnenwasser verbunden. Die Ablenkung der Nadel betrug, nachdem sie stationär geworden war, $4^{\circ}8$. Die grosse Schwäche dieser Ablenkung war aus nachher anzugebenden Gründen dadurch erzielt worden, daß ich meinem langen Multiplikator eine Nebenschließung gegeben, die nur ungefähr $\frac{1}{27}$ seines eigenen Leitungswiderstandes hatte, wodurch der größte Theil des Stromes aus ihm abgelenkt wurde. Es wurden nun die zwei Verbindungsrohren von b , b' , b'' voll Brunnenwasser in die Säuregefäß a , a' , a'' eingesetzt und umgekehrt, und dadurch eine mehrmalige Abwechslung zwischen den heterogenen Flüssigkeiten hervorgebracht. Wenn hiedurch ein in Betracht kommender Widerstand in die Kette trat, so mußte eine Schwächung erfolgen. Statt dessen vermehrte sich (was auch bei einer Wiederholung des ganzen Versuchs mit neu gefüllten Röhren beobachtet wurde) die stehende Ablenkung um 1° , kam nämlich auf $5^{\circ}8$.

Diese Vermehrung rührte unstreitig daher, daß die Verbindungsrohren mit einem Theile ihrer Länge (ungefähr 7 Par. Lin.) in die respectiven Flüssigkeiten eingetauchten. In diesem Theile mischt sich das Wasser mit der Säure, wie aus der Röthung desselben erkannt wurde, und dadurch wurde der Widerstand der Kette etwas vermindert. War also ein Uebergangswiderstand vorhanden, so wurde sein schwächender Einfluß hiedurch überboten.

Als die Röhren in ihre ursprüngliche Lage zurück-

versetzt wurden, betrug die Ablenkung anfangs auch noch merklich $5^{\circ}8$, minderte sich inzwischen allmälig auf, $5^{\circ}5$, indem wahrscheinlich ein Theil der in die Verbindungs-röhren aufgenommenen Säure wieder durch Wasser ersetzt wurde. Die Bruchtheile der Grade bei diesem Versuche sind, wie überall, durch Schätzung bestimmt.

Zur ungefähren Beurtheilung des Leitungswiderstandes der Flüssigkeiten bei diesem Versuche mögen folgende Data dienen, welche ich anführe, weil sie zeigen, dass der Gesamtleitungswiderstand der Kette sehr wohl gestattet hätte, mäfsige Zuwächse desselben noch wahrzunehmen. Wenn anstatt $a''b''$ vielmehr ab durch eine Röhre mit Brunnenwasser verbunden wurde, betrug die Ablenkung $8,2$; wenn ab und $a'b'$ beide durch solche Röhren verbunden waren: $10,5$, und wenn ab , $a'b'$, $a''b''$ alle drei durch solche Röhren verbunden waren: $11,5$. Diese Ablenkungen sind vergleichbar mit der obigen $4,8$ für die Verbindung von $a''b''$ allein.

Die Nebenschließung des Multiplicators geschah aus doppeltem Grunde, einerseits, um nicht durch die Länge des Multiplicators einen zu starken Leitungswiderstand in die Kette zu bringen, gegen welchen der, um dessen Untersuchung es sich handelte, vielleicht verschwinden könnte, andererseits, um die Ablenkung nicht bis in die höheren Grade steigen zu lassen, wo gegebenen Kraftdifferenzen kleinere Differenzen der Ablenkung entsprechen.

Es war meine Absicht diesen Versuch so zu wiederholen, dass die Verbindungsröhrchen die in's Gleichgewicht des Niveaus gebrachten Flüssigkeiten nur capillar berührten, um die im vorigen Versuche stattgefundene Vermischung der Flüssigkeiten in einem Theile der Röhre zu verhüten, und so ein reineres Resultat zu erhalten; inzwischen bin ich später nicht wieder auf diesen Gegenstand zurückgekommen, über den deshalb neue Versuche nicht überflüssig seyn möchten.

26) *Einfluss des Niveau-Unterschiedes der Flüssigkeiten.* Ich glaubte anfangs es möchte nöthig seyn zur Entwicklung der Strömung, dass vermöge eines Niveau-Unterschiedes in den erregenden Gefässen eine Bewegung der Flüssigkeiten zu einander stattfinde. Inzwischen habe ich einen Ausschlag, so stark er nach der Natur der Flüssigkeiten ungefähr zu erwarten war, auch erhalten, wenn ich alle vier Gefäße über Nacht durch Röhren verbunden stehen ließ, so dass ein constantes Niveau derselben eintreten musste, dann die Verbindungs-röhre der zuleitenden Gefäße entfernte und die Platin-platten mit dem Multiplicator in Verbindung setzte. Ich goss darauf die Hälfte der Flüssigkeit aus einem der erregenden Gefäße aus, so dass ein lebhaftes Zuströmen durch den Niveau-Unterschied erfolgen musste, als (nach Beseitigung der Ladung) die Verbindung durch die Röhren wieder hergestellt wurde; allein der jetzt erfolgende Ausschlag zeigte sich nicht im Mindesten stärker als der vorher erhaltene.

Die Einfluslosigkeit des Niveau-Unterschiedes wird noch vollends durch nachstehende Versuche bewiesen.

Kohlensaures Ammoniak wurde mit *Salmiak* zwischen Brunnenwasser und Kupfer gebracht. Die Flüssigkeiten in den erregenden Gefäßen wurden nach jedem Versuch erneuert, und das Niveau in den zuleitenden Gefäßen durch Zufüllen wieder auf den ersten Stand gebracht; um bei jedem Versuche von vergleichbaren Umständen auszugehen; da sich durch jeden Versuch das Niveau in den zuleitenden Gefäßen etwas verminderte, und die Flüssigkeit in den erregenden Gefäßen durch den Zufluss aus jenen etwas verdünnte. Als Einheit der Höhe des Niveaus ist in den folgenden Versuchsreihen die Höhe der Flüssigkeit in den zuleitenden Gefäßen gesetzt.

Höhe des Niveaus.		Röhre No. 3 gefüllt mit:	Ausschlag.
Salmiak.	kohlens.Amm.		
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	Salmiak	6 +1
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	kohlens. Ammon.	5,9+1
$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	kohlens. Ammon.	6 +1
$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	kohlens. Ammon.	6 +1

Bei dieser Versuchsreihe war das Niveau gleich in beiden erregenden Gefäßen und variierte nur von $\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{4}$ in Bezug zu den zuleitenden Gefäßen. Folgende Versuchsreihe enthält auch Variationen im Niveauverhältnis der ersten.

Käufliche *Salzsäure*, so weit verdünnt, dass sie nicht mehr raucht, und *Kochsalz* zwischen Brunnenwasser. Aehnliche Vorsichten in Betreff der Vergleichbarkeit als bei voriger Reihe.

Höhe des Niveaus.		Röhre No. 3 gefüllt mit:	Ausschlag.
Salzsäure.	Kochsalz.		
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	Salzsäure	16,9+2
$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	desgl.	17 +2
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	desgl.	17 +1
$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	desgl.	16,7+2,2
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	Kochsalz	16,5+2,5

Diese beiden Versuchsreihen können zugleich zeigen, wie gut übereinstimmende Resultate man bei sorgfältigem Verfahren erhält.

Wenn hier eine Einflusslosigkeit des Niveau-Unterschiedes auf den Erfolg der Versuche ausgesetzt wird, so ist dies richtig zu verstehen. Wenn ich in dem vorigen Versuche die Beobachtung der Kraft längere Zeit fortgesetzt hätte, so würden natürlich verschiedene Werte bei verschiedenem anfänglichen Niveauverhältnis haben eintreten müssen, weil dieser Unterschied hätte mit sich bringen müssen, dass im einen Fall mehr Flüssig-

keit aus einem Gefäſſe in das andere übergeflossen wäre, als im andern, mithin der Zustand der Flüssigkeiten selbst nicht mehr hinreichend vergleichbar geblieben; deshalb wurde in vorigen Versuchen die Beobachtung unmittelbar nach Einsetzen der drei Verbindungsröhren begonnen und bloß auf einen Hin- und Hergang der Nadel ausgedehnt.

27) Oefters habe ich gelegentlich den Einfluss der Vermischung der Flüssigkeiten durch den Niveau-Unterschied auf den Erfolg wahrgenommen. In den meisten Fällen erhielt ich, wenn ich anfangs nur einen kleinen Niveau-Unterschied stattfinden ließ, bei Wiederholung derselben Versuchs, ohne die Flüssigkeiten vorher erneuert zu haben, dieselben Werthe wieder, so daß ein kleiner Zufluß aus einem Gefäſſe in's andere das Resultat nicht merklich änderte. Doch zeigten sich bei einigen Flüssigkeiten bemerkenswerthe Ausnahmen, so daß, wenn ich auch gleich nach Einsetzen der Röhren nur einen Hin- und Hergang der Nadel beobachtet hatte, doch bei Wiederholung des Versuches (während in der Zwischenzeit, die zur Aufhebung der Ladung erforderlich war, die Röhren entfernt wurden) in den nicht erneuerten Flüssigkeiten einen beträchtlich geringeren Werth als früher erhielt; und in einigen anderen Fällen sank während des Versuchs selbst die Kraft auf einmal fast oder ganz auf Null, und konnte nicht durch Oeffnung der Kette, sondern nur durch Erneuerung der Flüssigkeit wieder hergestellt werden. Auffallend ist mir in den Fällen, die ich in diesem Bezug beobachtet habe, gewesen, daß dies Sinken nicht allmäßig, sondern immer mit einer gewissen Plötzlichkeit eintrat.

28) *Einfluss, welchen die Beschaffenheit der Flüssigkeit in der Verbindungsöhre der erregenden Gefäſſe hat.* Die unter 26 mitgetheilten Versuchsreihen lehren noch ferner, daß es ganz gleichgültig ist mit welcher von den beiden Flüssigkeiten, die in den erregenden

Gefäßen enthalten sind, ihre Verbindungsrohre gefüllt wird; was ich noch durch andere Versuche bestätigt gefunden habe. Natürlich kann dies nur unter der Voraussetzung gelten, dass der Unterschied des Leitungsvermögens nicht in Betracht kommt; eine Bedingung, die bei jenen Versuchen als erfüllt angesehen werden konnte, da ein so grosser Gesamtwiderstand vermöge des Brunnenwassers in den zuleitenden Gefäßen und den Verbindungsrohren No. 1 und 2, so wie durch die Länge des Multiplicators stattfand.

Inzwischen ist hiemit keinesweges dargethan, dass die Beschaffenheit der Flüssigkeit in der Verbindungsrohre überhaupt gleichgültig sey; und schon die oben angeführten Resultate widerlegen dies, nach denen die Wirkung jedesmal Null ist, wenn die Flüssigkeit der Verbindungsrohre No. 3 übereinstimmt mit der Flüssigkeit der zuleitenden Gefäße. Es wird bienach nicht auffallend seyn, wenn durch Veränderung der Flüssigkeit in der Röhre No. 3, bei sonst gleich gehaltenen Umständen, sogar der Ausschlag umgekehrt werden kann, wie es folgende Beispiele beweisen.

Schwefelsäure mit Salmiak zwischen Salpeter und Kupfer. Das Niveau der Gefäße war durch vorherige Verbindung derselben constant. Als die Verbindungsrohre No. 3 mit Schwefelsäure gefüllt war, erfolgte ein Ausschlag $71^{\circ},5 + 16^{\circ},8$ auf Seiten der Schwefelsäure, als sie mit Glaubersalzlösung gefüllt war: $64^{\circ},3 + 5^{\circ}$ auf Seiten des Salmiaks; als sie mit Aetzkali gefüllt war: $24^{\circ},9 + 9^{\circ},5$ auf Seiten des Salmiaks; als sie mit Salzsäure gefüllt war, beträchtlich (doch nicht gemessen) auf Seiten der Schwefelsäure.

Um eine Controle zu haben, dass nicht durch das successive Einsetzen der verschiedenen Verbindungsrohren die Flüssigkeiten in den Gefäßen eine in Betracht kommende Veränderung erlitten, wurde zuletzt nochmals die Verbindungsrohre mit Schwefelsäure eingesetzt, und

ein Ausschlag $70^{\circ} + 21^{\circ},5$ nach Seiten der Schwefelsäue, also nahe übereinstimmend mit dem anfänglichen, erhalten.

Gelegentlich habe ich auch die Beobachtung gemacht, daß durch Verwechslung der Flüssigkeit in einer Verbindungsröhre der zuleitenden mit dem erregenden Gefäße die Strömung umgekehrt werden kann.

29) *Einfluß, welchen die Beschaffenheit der Flüssigkeit in den zuleitenden Gefäßen hat.* So wie die Flüssigkeit in der Verbindungsröhre der erregenden Gefäße von Einfluß auf das Resultat ist, ist es nicht minder die Flüssigkeit in den zuleitenden Gefäßen. Der Sache nach sind es in der That eben so gut erregende Gefäße, als die, welche wir schlechthin so genannt haben. Das eigentliche Schema einer Kette, wo beispielsweise Kali und Salpetersäure zwischen Salpeter gebracht ist, ist das in Fig. 4 Taf. I dargestellte. Die Theilung des Gefäßes mit Salpeter in zwei, und Unterbrechung durch den metallischen Schließungsbogen, hindert nicht, daß es (mit seinen Fortsetzungen der Röhren 1 und 2) im Erregungsprocese der Strömung eine gleiche Bedeutung habe, als die erregenden Gefäße.

Obwohl dies eigentlich schon theoretisch zu erwarten ist, ist es doch weder den früheren Beobachtern, noch anfangs mir selbst beigefallen. Jedenfalls wird es nützlich seyn, von dem Einflusse der Flüssigkeit in den zuleitenden Gefäßen auf die Richtung des Stroms einige Belege beizubringen.

Bei Salpetersäure mit Kali zwischen *Salpeter* erfolgt der Ausschlag auf Seiten der Salpetersäure, zwischen *Kochsalz* dagegen auf Seiten des Kali. Zwischen *Brunnenwasser* giebt Salpetersäure einen Ausschlag nach ihrer eigenen Seite, wenn sie combinirt wird mit Kali oder schwefelsaurem Kali, oder Salpeter, oder Zinkvitriol; dagegen den umgekehrten mit denselben Flüssigkeiten zwischen *Kochsalz* u. s. f.

Wenn es richtig ist, daß die Flüssigkeit in den zu-

leitenden Gefäßen gleiche Function mit den Flüssigkeiten in den erregenden Gefäßen hat, so muss sich auch die Richtung des Ausschlags hienach bestimmen lassen, wenn man eine der Flüssigkeiten, welche in den erregenden Gefäßen waren, in die zuleitenden substituirt, und umgekehrt; der Strom muss nämlich die drei Flüssigkeiten noch in derselben Folge durchlaufen. In der That ist dies der Fall. Man erinnere sich an die Versuche No. 10 und 21, wo Salpeter, Salpetersäure und Kali ihre Stelle successiv wechselten, und man wird finden, dass der Strom sie stets nach derselben Ordnung der Flüssigkeiten durchlief. Der entgegengesetzte Ausschlag, der bei zweien dieser Anordnungen im Verhältniss zur Becquerel'schen Anordnung stattfand, wird hiernach ein nothwendiges Ergebnis, wenn man annimmt, dass Platin in Kali positiv, in Salpetersäure negativ verändert wird.

Hier noch einige andere Beispiele für jene Unabhängigkeit des Erfolgs von der Stelle der Flüssigkeiten in den zuleitenden oder erregenden Gefäßen.

Von der Kette aus den drei Flüssigkeiten, *Kochsalz, Glaubersalz, Brunnenwasser*, wurde successiv eine nach der andern in die zuleitenden Gefäße substituirt. In allen drei Fällen hatte der Strom die Richtung, welche durch die Ordnung bezeichnet wird, in der die Flüssigkeiten genannt sind. Von der Kette: *Glaubersalz, Kochsalz, Salpetersäure*, wurde einmal das Kochsalz, ein anderes Mal das Glaubersalz in die zuleitenden Gefäße substituirt; von der Kette: *Glaubersalz, Kali, Kochsalz*, eben so; von der Kette: *Glaubersalz, Kali, Salpeter*, einmal das Kali, ein anderes Mal der Salpeter; von der Kette: *Brunnenwasser, Kali, Salpeter*, eben so; und bei diesen sämmtlichen Verwechselungen durchlief immer der Strom die Flüssigkeiten nach derselben Ordnung, in der sie genannt sind.

30) *Einfluss der Verdünnung der Flüssigkeiten.* Von

nicht unbeträchtlichem Einfluß ist die Verdünnung der Flüssigkeiten auf das Resultat. So gab *Kochsalz* mit *kohlensaurem Kali* zwischen Glaubersalz und Kupfer einen Ausschlag $14,6 + 5,8$, wenn das kohlensaure Kali unverdünnt war, dagegen bloß von $9,6 + 4,3$, wenn das kohlensaure Kali mit seinem gleichen Volum destillirten Wassers verdünnt war. Die Röhre No. 3 war in beiden Fällen mit Kochsalz gefüllt.

Schwefelsäure von 1,580 gab mit *Kochsalz* zwischen Brunnenwasser einen Ausschlag $22\frac{1}{2} + \frac{2}{3}$; dagegen Schwefelsäure von 1,120, unter denselben Umständen nur von $16\frac{1}{2} + 1\frac{1}{3}$; concentrirtes *Kochsalz* mit *Salpetersäure* gab zwischen Brunnenwasser $22\frac{3}{4} - 1\frac{1}{4}$, mit dem 4fachen Volum Wasser verdünnte Kochsalzlösung dagegen bloß $12 - 0$, u. s. f.

31) *Einfluß der Beschaffenheit des Metalls in den zuleitenden Gefäßen.* Es schien mir nicht ganz überflüssig zu untersuchen, ob wohl eine Veränderung der Metalle in den zuleitenden Gefäßen einen erheblichen Einfluß auf das Resultat hätte. Zuvörderst verglich ich Platin mit Kupfer in Brunnenwasser, und das übereinstimmende Resultat von drei vergleichenden Versuchen mit verschiedenen Flüssigkeitsketten war, a) daß die anfängliche Kraft ein wenig höher ausfiel, wenn Kupfer, als wenn Platin in den zuleitenden Gefäßen voll Brunnenwasser stand; b) daß die Wirkungsabnahme bei Platin schneller war; c) daß in gleicher Zeit eine stärkere Ladung bei Platin als bei Kupfer erfolgte. Hier folgen die Resultate dieser drei Versuche. Bei Veränderung der Metalle wurden jedesmal auch die Flüssigkeiten in den erregenden Gefäßen erneuert, und der Versuch genau unter denselben Umständen wiederholt, so daß vollkommene Vergleichbarkeit stattfand. Die eingetauchte Oberfläche jeder Platte betrug nicht viel über $\frac{1}{4}$ Quadratzoll. Um die Wirkungsabnahme verfolgen zu können, sind die Ausweichungen bei den successiven Hin-

und Hergängen der Nadel von Anfang der Schließung an unter einander gestellt. Um die Ladung schätzen zu können, wurde, wenn nach 5 bis 8 Min. die Ausweichungen schließlich noch einmal gemessen waren, die Röhre No. 3 entfernt und zugleich eine mit Brunnenwasser gefüllte Röhre in die zuleitenden Gefäße gesetzt, wo dann ein Ausschlag nach der entgegengesetzten Richtung als vorher erfolgte, der unter dem Titel *Ladung* bezeichnet ist. Hier ist besonders wesentlich, nicht den ersten Ausschlag, sondern die Summe der Ausweichungen beim ersten Hin- und Rückgang bei beiden Metallen zu vergleichen, also z. B. beim ersten Versuch nicht 10 mit $11\frac{1}{4}$, sondern $10 - 6 = 4$ mit $11\frac{1}{4} - 4 = 7\frac{1}{4}$, weil der Ausschlag hier, der Natur des Versuchs nach, nicht von der Ruhelage der Nadel ab anheben kann, indem die Nadel wegen der vorherigen Wirkung der Kette sich noch in Abweichung befindet, wenn man den Ausschlag noch durch die Ladung nach entgegengesetzter Seite beginnen lässt.

Erster Versuch. Kochsalz mit Schwefelsäure von 1,120 zwischen Brunnenwasser:

	Zwischen Kupfer.	Zwischen Platin.
0 Min.	$16\frac{1}{2} + 1\frac{1}{3}$ $15 + 2\frac{2}{3}$ $13\frac{1}{4} + 3\frac{2}{3}$ $12\frac{2}{3} + 4\frac{2}{3}$ $12 + 5\frac{1}{4}$	$15\frac{1}{3} - 1$ $13 - 1$ $11\frac{1}{2} - 0$ $10\frac{1}{3} + 1\frac{1}{4}$ $9\frac{1}{3} + 1\frac{1}{4}$
	— —	— —
5 Min.	$9\frac{2}{3} + 7\frac{1}{4}$ $9\frac{1}{2} + 7\frac{1}{2}$ Ladung $10 - 6$ $8\frac{1}{2} - 3\frac{2}{3}$	$6\frac{1}{4} + 2\frac{1}{3}$ $6\frac{1}{2} + 3\frac{1}{2}$ Ladung $11\frac{1}{4} - 4$ $8\frac{1}{2} - 3$

Zweiter Versuch. Käufliche *Salpetersäure*, so weit verdünnt, daß sie nicht raucht, mit *Kochsalz* zwischen Brunnenwasser:

	Zwischen Kupfer.	Zwischen Platin.
0 Min.	20 +2 18½+3½ 17 +5 16 +5½ 15 +6¾	20 +1 18 +2½ 16½+3½ 15 +4½ 13¾+5½
8 Min.	— 11½+9½ 11½+9¾ Ladung 13 —8 9 —5½	— 9½+8 9½+8½ Ladung 17 —7¾ 12½—6

Dritter Versuch. käufliches *Vitriolöl*, welches durch Stehen an der Luft sich mit Wasser gesättigt hat, mit *Salmiak*.

	Zwischen Kupfer.	Zwischen Platin.
0 Min,	19,3+2 18 +3,7 17 +5 15,6+5,5 14,1+5,7	20,5+0 17 +1,3 15 +2,0 13,4+3 12,2+3,7
5 Min.	— —	— —
6 Min.	10 +8 Ladung 10 —6,5 7 —4,4	8,8+4,5 ; 8,3+6,2 Ladung 21,7—7,3 15 —5

Da bei allen drei vorhin angeführten Versuchsreihen die anfängliche Kraft für Platin nur wenig geringer ausfiel, als für Kupfer, so schien mir dies hinreichend dadurch erklärlich, daß schon während des ersten Hin- und Hergangs der Nadel sich die schnellere Wirkungs-

abnahme für das Platin bemerklich mache, und es mag dies in der That Anteil daran haben. Allein unstreitig hat auch der grösere Uebergangswiderstand des Platins seinen Anteil daran¹⁾), wie die folgenden Versuche beweisen:

Es wurde zu diesen Versuchen käufliche *Salpetersäure* mit *Kochsalz* zwischen Salpeter angewandt. Von jeder Platte tauchten ungefähr $1\frac{1}{2}$ Quadratzoll (jedenfalls gleich viel bei jedem Versuche von dem Metalle) in die Salpeterlösung ein. Folgendes sind die für die verschiedenen Metalle erhaltenen vergleichbaren vier ersten Hind- und Hergänge:

Kupfer.	Platin.	Zinn.	Antimon.
$29,6 + 5,8$	$25,1 + 1,5$	$25,8 + 5,6$	$28,5 + 5,5$
$26,9 + 8,7$	$21,5 + 4,3$	$23,2 + 8,1$?

Das Zinn war englisches Kornzinn, das Antimon gereinigt. Die Zahlen für das Kupfer sind das Mittel aus vier Versuchen, für das Platin aus drei Versuchen, für das Zinn aus zwei Versuchen, für das Antimon wurde nur ein Versuch angestellt. Diese verschiedenen Wiederholungen desselben Versuchs für ein Metall geschahen abwechselnd mit denen, welche einem andern Metall zugehörten, theils in derselben, theils in erneuerten

Flüs-

1) Ich habe in meinen Maassbestimmungen angegeben, daß der Uebergangswiderstand zu Anfang der Schließung gleich groß sey für die positive und negative Platte. Ich habe nicht die geringste Ursache Misstrauen in die damals erhaltenen Bestimmungen zu setzen; und es ist gewiß, daß unter den dort stattfindenden Umständen ein anfänglicher Unterschied entweder nicht vorhanden oder für das Maass verschwindend war; allein ich habe mich überzeugt, daß unter abgeänderten Umständen in der That ein solcher Unterschied sehr bemerklich werden kann; wie dies auch Munck gefunden hat. Es bleibt hinsichtlich des Uebergangswiderstandes noch manches zu untersuchen übrig, ehe seine Abhängigkeit von allen Umständen bestimmt angegeben werden kann.

Flüssigkeiten, und geben für jedes Metall sehr wenig von einander abweichende Werthe.

Vergleicht man diese verschiedenen Werthe mit einander, so sieht man wiederum, dass dem Platin der kleinste, dem Kupfer der größte Werth zugehört. Beim Platin ist, wie bei allen drei Wiederholungen übereinstimmend gefunden wurde, und sich mithin auch im Mittel zeigt, schon die Summe des zweiten Hin- und Hergangs kleiner, als des ersten, dagegen beim Kupfer bei zwei Versuchen ganz derselbe Werth, bei einem dritten ein um einen Bruchtheil-Grad kleinerer, bei einem vierten ein, ein wenig größerer Werth für die Summe des zweiten Hin- und Hergangs, als für die des ersten gefunden wurde. Nun ist beim Zinn eben so wenig von dem ersten zum zweiten Hin- und Hergang eine Abnahme der Kraft bemerklich, als beim Kupfer, dessen ungeachtet aber die Kraft beträchtlich kleiner; es muss also diese kleinere Kraft von einem anderen Umstande abhängen, als die anfängliche Wirkungsabnahme.

Bei einigen der vorigen Versuche, aus denen die Mittel mitgetheilt sind, habe ich auch die Abweichung 5 Minuten nach der Schließung gemessen. Sie betrug bei *Platin* (für die anfänglichen Ausweichungen $25+2,6$; $21,5+5$) nach 5 Min. noch $11,8$ (als stehende Ablenkung) und die nachherige Ladung $20,5 - 11,5$; $13,5 - 7,2$; bei *Kupfer* (für die Anfangsausweichungen $30+6,5$; $27+9,5$) noch $17,2$, und die nachherige Ladung $16,3 - 12,5$; $11,5 - 7,5$; $7,8$; bei *Zinn* (für die Anfangsausweichungen $25,5+5,7$; 23) noch $15,2$, und die nachhere Ladung $13 - 10$; $9,6 - 7$; $7,1$; so dass also bei beiden letzten Metallen selbst nach 5 Min. noch keine Wirkungsabnahme bemerklich war; beim Zinn sogar eine scheinbare kleine Zunahme, die wahrscheinlich auf Rechnung von Irrthümern in Schätzung der Bruchtheile von Graden zuzuschreiben ist. Die Ladung war selbst bei Platin nicht sehr bedeutend, was der verhältnismässig

nur geringen Wirkungsabnahme, die hier stattgefunden, entspricht; bei Kupfer und Zinn war sie sehr gering, doch nicht ganz verschwindend. Sie würde nämlich, wenn wir die Abnahme der Ladung während der zu ihrer Messung dienenden zwei ersten Hingänge und des dazwischenfallenden Rückgangs vernachlässigen, bei Platin $2^{\circ}8$; bei Zinn und Kupfer $0^{\circ}7$ als stehende Ablenkung betragen; was beispielsweise für Platin so gefunden ist, dass das Mittel aus 20,5 und 13,5 genommen wurde = 17, und aus dieser Zahl und — 11,5 abermals das Mittel.

Die vorstehenden Versuche habe ich noch einmal mit Platin, Kupfer, Blei und Zinn und concentrirter Kochsalzlösung, anstatt dass vorhin verdünnte angewandt wurde, wiederholt. Uebrigens war die Anordnung der Versuche dieselbe. Die abgeänderten Resultate, die durch die hiemit beträchtlich verstärkte Kraft in der Wirkungsabnahme und Ladung hervorgeringen, scheinen mir erwähnenswerth.

Folgendes sind die Resultate:

Kupfer.	Platin.	Zinn.	Blei.
$78,6 + 11,8$	$69,0 - 11,9$	$60,7 + 6,2$	$94 + 17,6$
?	$43,6 + 1,5$?	$82,7 + 27,3$

Man sieht, wie beträchtlich hier bei Platin (im Mittel aus drei nahe übereinstimmenden Versuchen) schon während der ersten Hin- und Hergänge die Wirkungsabnahme ist, welchen auch eine entsprechend starke und schnell ausgebildete Ladung entspricht. In der That, als bei einem der drei Versuche die drei ersten Hin- und Rückgänge $69,5 - 13,5$; $45 + 1$; $33,3 - 8$ beobachtet wurden waren, wurde sofort die Ladung untersucht und gefunden: $76 - 37$; $36 - 20,5$; und bei einem andern dieser drei Versuche ebenfalls nach den ersten drei Hin- und Rückgängen: $76,7 - 37,5$. Bei Kupfer (im Mittel aus zwei Versuchen) wurde in einem Versuche die Ladung nach den ersten fünf Hingängen und fünf Rückgän-

gen der Nadel (die nicht aufgezeichnet sind) untersucht und gefunden: 35—13,5; 13—0. Das Ergebnis für das Blei ist das Mittel aus drei sehr nahe zusammenstimmenden Versuchen; für das Zinn ist bloß ein Versuch angestellt. Wirkungsabnahme und Ladung für diese Metalle wurden hier nicht weiter untersucht; doch geht aus sämtlichen Versuchen beim Blei schon eine kleine Wirkungsabnahme von den ersten zu den folgenden Hin- und Hergängen hervor.

Ein practisches Resultat, was man aus vorstehenden Ergebnissen ziehen kann, dürfte dieses seyn, dass Platin wegen der schwächsten Wirkung und schnellsten Wirkungsabnahme, die es gewährt, zu den Versuchen über Flüssigkeitsketten eigentlich am wenigsten zu empfehlen ist. Doch ist es mir leichter geworden die Homogenität beider Platten bei ihnen herzustellen, als bei andern Metallen; ungeachtet ich englisches Kornzinn, Freiberger Probirblei, und eine, als sehr rein angesehene Kupfersorte anwandte. Bei Kupfer fand ich indefs einige Platten (aus demselben Blech neben einander herausgeschnitten), die durch sorgfältige gleichförmige Reinigung vollkommen homogen wurden. Bei Zinn blieb, trotz grösster Mühe und wiederholtester Reinigung, ein Ausschlag von 1° bis $1^{\circ} \frac{1}{2}$ zu Gunsten einer Platte, wenn beide zuleitende Gefäße durch ihre Röhre verbunden wurden; auch kehrte die Nadel nach den Versuchen, aus denen das Mittel angeführt ist, wieder auf denselben Ausschlag zurück, wenn die zuleitenden Gefäße wieder durch ihre Röhre verbunden wurden, und die kleine Ladung verschwunden war. Bloß bei einem Versuche, wo sich eine ungewöhnliche Wirkungszunahme zu erkennen gab, fand sich, dass während des Versuchs selbst die Platten ihr elektromotorisches Verhältniss geändert hatten, und dass nach dem Versuche eine grössere constante Ablenkung als vorher stattfand, ohne dass die Flüssigkeit in den zuleitenden Gefäßen Veränderung erlitten hatte.

Auch für Blei habe ich bei den verschiedenen Versuchen eine Abweichung von $\frac{1}{2}^{\circ}$ bis 1° , die sie für sich allein schon zu Wege brachten, nicht zu beseitigen vermocht. Diese kleinen Abweichungen sind im Obigen, je nach der Richtung des Ausschlags, in einfache Abrechnung oder Zurechnung gebracht; was allerdings nicht ganz genau seyn kann¹⁾, indefs bei der Geringfügigkeit derselben keine der Folgerungen abändern kann, zu denen die obigen Versuche Anlaß geben.

Auch Zink versuchte ich anzuwenden; aber ungeachtet ich Platten aus einer und derselben Masse destillirten Zinks dazu wählte und wiederholt ihre Oberflächen erneuerte, glückte es mir doch nie, einen Ausschlag von 5° bis 15° , den sie für sich allein schon zeigten, zu beseitigen, weshalb ich ausführliche Versuche damit bei Seite ließ. Doch wird man im Folgenden einige Versuche damit finden, welche zeigen, daß man ebenfalls beträchtlich gröfsere Werthe damit erhält, als mit Platin.

32) *Einfluß der Flächengröße des in die zuleitenden Gefäße eintauchenden Metalls.* Die Resultate der vorstehenden Versuche schienen mir sehr auffallend aus dem Grunde, weil bei dem großen Widerstande, welchen der Multiplikator darbot und welchen die dünnen Röhren mit Flüssigkeit in die Kette bringen mussten, ein so großer Einfluß des Uebergangswiderstandes der Metallplatten auf die Kraft der Kette kaum zu erwarten stand, obschon freilich die Kleinheit der angewandten Oberflächen diesem wieder günstig seyn musste. Jedenfalls schien es mir nun nöthig, zu untersuchen, ob nicht die Verschiedenheit der Metalle doch vielmehr einen Ein-

1) Schon aus dem Grunde, weil diese Abweichungen, welche bei Schließung der Platten in den zuleitenden Gefäßen für sich beobachtet wurden, an sich kleiner ausfallen mussten, wenn die Schließung der Flüssigkeitskette erfolgte, und hiemit ein größerer Leitungs-widerstand in die Kette trat.

fluss auf die elektromotorische Kraft als den Widerstand der Kette äuferte. Hierüber ließ sich auf folgende Weise in's Klare kommen. Wenn der Uebergangswiderstand der Metallplatten gegen den übrigen Widerstand der Kette verschwand, und die Aenderung der Kraft bei Aenderung der Metalle von geänderter elektromotorischer Kraft abhing, so konnte eine Vergrößerung der Oberfläche der Metalle nichts zur Wirkungsverstärkung beitragen. Trug sie aber wirklich etwas zur Wirkungsverstärkung bei, so war hiemit zugleich bewiesen, dass der Uebergangswiderstand nicht verschwand, und dass von der Verschiedenheit dieses Widerstandes bei verschiedenen Metallen der ganze Erfolg der obigen Versuche abhängig gemacht werden konnte. Der Erfolg der Versuche beweist ganz entschieden das Letztere.

Diese Versuche wurden auf folgende Weise ange stellt. Es wurden zwei etwas hohe zuleitende Gefäße angewandt, und in jedem derselben eine Bühne von Siegellack (Stücke einer Zoll dicken cylindrischen Stange, auf ihre Basis gestellt) errichtet und durch Anschmelzen befestigt. S. den Durchschnitt des Gefäßes mit der Bühne *b* in Taf. I Fig. 5. Es wurde nun Flüssigkeit bis *f* gegossen. Je nachdem nun die Platten (von 1 Zoll 2,5 Linien breit) auf die Bühne oder auf den Boden der Gefäße gestellt wurden, tauchte eine Höhe derselben von 4,5 Lin. oder 18 Lin. ein. Statt Salpeterlösung ward hier Kochsalzlösung angewendet, und die dazwischen befaßte Kette in den erregenden Gefäßen bestand aus käuflicher Salpetersäure und Zinkvitriol. Nachdem ein constantes Niveau sämmtlicher Flüssigkeiten eingetreten war, wurden die Platten abwechselnd auf die Bühne und auf den Boden des Gefäßes gesetzt, und nachdem jedesmal die Ladung vom vorherigen Versuche verschwunden und die Homogenität der Platten verificirt war, die Kette wie gewöhnlich geschlossen und die Ausschläge (mit ei-

nigen Wiederholungen desselben Versuchs) bestimmt. Folgendes sind die Resultate mehrerer abwechselnden Versuche:

Platin oben **51,6 — 21,6** (Mittel von vier Versuchen)
 unten **67,7 — 5** (Mittel von zwei Versuchen)
 wieder oben **51,1 — 20,1** (Mittel von zwei Versuchen)
 unten **67 — 8,8** (ein Versuch).

Es ist wesentlich, daß die Platten, bevor man sie aus der unteren Lage in die obere bringt, abgetrocknet werden; denn wenn der Theil, der aus der Flüssigkeit herausragt, feucht bleibt, so vermehrt dies die Wirkung beträchtlich. In der That erhielt ich den Werth **62 — 12** statt **51,1 — 20,1**, als ich die Platten, ohne sie vorher getrocknet zu haben, von unten nach oben versetzte.

Auch diese Versuchsreihe habe ich noch einmal mit ähnlicher Aenderung und durchgängig erneuerten Flüssigkeiten wiederholt. Sämmtliche Werthe fielen etwas kleiner aus, als bei der vorigen Versuchsreihe, wahrscheinlich weil, wegen einer anfänglichen Verschiedenheit des Niveaus in Bezug zur vorigen Versuchsreihe, eine etwas grösere Mischung der Flüssigkeiten stattgefunden, bevor das constante Niveau eingetreten war, und die Versuche begonnen wurden. Zugleich wurde hier Zink verglichen. Folgendes sind die Resultate:

Platin oben **41,2 — 15,8** (Mittel aus drei Versuchen)
 unten **58,5 — 6,3** (Mittel aus zwei Versuchen)

Zink oben **69,5 + 13** (ein Versuch).

Man sieht hier wiederum, wie beträchtlich grösser der mit Zink, als der mit Platin unter gleichen Umständen erhaltene Werth ist. Den Werth für das Zink habe ich gewissermassen nur ertappen müssen. Beide Zinkplatten ließen sich angegebenermassen nicht homogen machen. Nun bemerkte ich bei einigen der vielen Versuche, die ich anstelle, um durch wiederholte Erneuerung der Oberflächen dies zu bewirken (wobei in der Regel immer neue Werthe eintreten), daß die anfängli-

che Abweichung der Nadel, welche die Zinkplatten für sich hervorbrachten, wenn sie in den zuleitenden Gefässen durch deren Verbindungsröhre geschlossen standen, ganz langsam abnahm und allmälig durch die Ruhelage auf die entgegengesetzte Seite überging. Diesen Zeitpunkt, wo die Nadel in der Ruhelage stand, nahm ich wahr, um die Beobachtung anzustellen.

Noch zwei andere Maafse habe ich für das Zink bei seiner *unteren* Lage genommen, bei welcher eine constante Ablenkung durch Nichthomogenität der Platten einmal auf die eine, das andere Mal auf die andere Seite der Ruhelage stattfand. Da beide Ablenkungen nicht gleich waren, so lässt sich wieder kein ganz reines Resultat ziehen, doch geht so viel evident aus ihnen her vor, dass der Werth bei der unteren Lage entweder gar nicht oder nur sehr wenig von dem bei der oberen Lage abweicht. Dies beweist vollends, dass die ganzen Ver Veränderungen der Kraft, welche durch Veränderungen der Metalle eptstehen, auf verändertem Uebergangswiderstande beruhen. Denn wenn die grösere Kraft bei Zink davon abhängt, dass sein Uebergangswiderstand un ter den Umständen des Versuchs sehr klein ist, vielleicht verschwindet, während er bei Platin beträchtlich ist, so kann durch Vergrößerung der Oberfläche des Zinks nichts gewonnen werden, wohl aber durch Vergrößerung der Oberfläche des Platins.

Da es mir endlich auffallend erschien, dass nach den Versuchen des vorigen Paragraphen Zinn eine grösere Schwächung in Salpeterlösung wirkte, als Kupfer, wäh rend man doch geneigt ist, den stärkeren Uebergangswiderstand bei den negativeren Metallen zu suchen, so habe ich noch einen Versuch der Art angestellt, dass ich in den Kreis einer, durch einen kurzen Multipli cator geschlossenen, mit Kupfervitriollösung in Thätigkeit gesetzten, grofsplattigen Zink-Kupferkette, deren Kraft merklich constant war, einen Trog voll Salpeterlösung

mit kleinen Zwischenplatten einmal von Kupfer, das andere Mal von Zinn einschob, wo sich constant, bei öfter wiederholten abwechselnden Versuchen eine gröfsere Schwächung durch das Zinn, als das Kupfer (bei gleicher Oberfläche derselben) schon bei der Schließung der Kette ergab, wodurch unter einer andern Form bewiesen wird, dass der Uebergangswiderstand des Zinns in Salpeterlösung grösser, als der des Kupfers ist.

33) *Abwesenheit chemischer Wirksamkeit in Flüssigkeitsketten.* Ich versuchte, ob sich nicht durch eine bloße Flüssigkeitskette auch chemische Wirkungen hervorbringen lassen, indem ich dazu die Kette von der stärksten Kraft, die ich je beobachtet habe, benutzte. Sie bestand in Kupfervitriol und Schwefelleber zwischen Kochsalz und Kupfer (1,2 Quadratzoll eintauchend). Der erste Hin- und Hergang betrug $151^{\circ},5 + 10^{\circ},8$; und später hielt sich die Nadel zwischen 75° und 80° . Ich ließ nun, nachdem ich diese Kraft längere Zeit, als nicht merklich mehr abnehmend, beobachtet hatte, den Multiplikator aus der Kette, und verband dafür die zuleitenden Gefässe voll Kochsalz durch eine Röhre voll Jodkalium (1 Th. in 6 Th. Wasser). Allein es zeigte sich nicht die geringste Ausscheidung in derselben.

Versuchsreihen über die Richtung und relative Stärke der Strömung in verschiedenen Flüssigkeitsketten.

34) Im Folgenden werde ich eine Anzahl Versuchsreihen folgen lassen, welche theils die Richtung, theils die relative Stärke der Strömung in verschiedenen Flüssigkeitsketten auf vergleichende Weise durch die Richtung und Grösse des Ausschlags beim Hin- und Hergang der Nadel anzeigen. In Betreff der Beschaffenheit der Flüssigkeiten gilt das unter No. 8 Bemerkte. Ganz rein freilich sind diese Resultate nicht, weil eine kleine Vermischung der Flüssigkeiten aus den zuleitenden Gefässen mit der Flüssigkeit der sogenannten erregenden Ge-

fäse nicht zu vermeiden war. Indes wurde darauf gesehen, einerseits das diese Vermischung nur gering ausfallen konnte, andererseits, das bei den Versuchen, die zu derselben Versuchsreihe gehören, merklich gleiche Verhältnisse in diesem Bezug obwalteten. Die Verbindungsrohre der erregenden Gefäse ward immer unmittelbar erst mit Beginn der Messung eingesetzt. Das man übrigens wirklich bei Befolgung gehöriger Rücksichten der Art noch übereinstimmende Resultate erhält, lehren die (zu anderen Zeiten vorgenommenen) Wiederholungen derselben Versuchsreihen, die sich im Folgenden finden. Die Zahlen sind ihrem absoluten Werthe nach nur bei jeder Reihe unter sich vergleichbar, außer wo die Vergleichbarkeit mit einer anderen Reihe besonders bemerkt ist. Verschiedenheiten in der eingetauchten Oberfläche der Platten, in der Kraft der Multiplicatorbadel, und andere Umstände, die bei den zum Theil zu sehr verschiedenen Zeiten angestellten Versuchen nicht ganz gleich gehalten werden konnten, machen, dass in der That keine durchgreifende Vergleichbarkeit der absoluten Zahlwerthe einer Reihe mit denen der anderen stattfindet. Wo die Temperatur nicht besonders bemerkt ist, hielt sie sich doch zwischen den unter No. 8 angegebenen Gränzen.

Das Metall in den zuleitenden Gefässen war bei allen Versuchen Platin. Von den beiden Flüssigkeiten, welche in der Unterschrift jeder Reihe angeführt sind, füllte die erste allemal die zuleitenden Gefäse und die Verbindungsrohren 1 und 2; die zweite das erregende Gefäß A und die Verbindungsrohre 3; mit diesen Flüssigkeiten wurden dann successiv die nachher folgenden Flüssigkeiten im Gefäse B combinirt. Diese sind im Allgemeinen in zwei Abtheilungen gebracht. In den Combinationen mit den Flüssigkeiten der ersten Abtheilung geht die Strömung von der Flüssigkeit des Gefäßes B zur constanten Flüssigkeit des Gefäßes A und von da

zu der Flüssigkeit der zuleitenden Gefäße (d. i. Ausschlag auf Seite der Flüssigkeit im Gefäß A); in der zweiten Abtheilung findet die umgekehrte Richtung der Strömung statt. Bei mehreren Reihen kommt bloß eine beider Abtheilungen vor.

Die eingetauchte Oberfläche jeder Platinplatte betrug bei den folgenden Versuchen $\frac{1}{2}$ bis $\frac{5}{6}$ Quadratzoll, blieb sich jedenfalls gleich bei den Versuchen derselben Reihe. Bloß bei den Versuchen der 12ten, 13ten, 14ten und 15ten Reihe betrug sie 1,2 Par. Quadratzoll.

35) Erste Reihe. Brunnenwasser, *Salpetersäure*. $10^{\circ} \frac{1}{2}$

C., nahe vergleichbar mit der 3ten und 5ten Reihe.

Erste Abtheilung. Kochsalz $23 + \frac{1}{2}$. Salmiak 22 $+ \frac{1}{4}$. Kali $21 + 1\frac{1}{4}$. Zinkvitriol $10\frac{1}{2} + 0$. Kupfervitriol $7\frac{1}{2} + 2$. Salpeter $8\frac{1}{3} + \frac{1}{3}$. Glaubersalz $7\frac{1}{2} - \frac{3}{4}$.

Zweite Reihe. Wiederholung der vorigen Reihe mit einigen anderen Flüssigkeiten; $10^{\circ} \frac{1}{2}$ C.

Erste Abtheilung. Kochsalz $22 - 1\frac{1}{3}$. Kali $21 - 1$. Chlorkalium $18 - 1\frac{1}{2}$. Schwefelleber $8 + 1$. Kohlensaures Ammoniak $10\frac{1}{4} - 1\frac{1}{3}$. Kohlensaures Kali $9\frac{1}{2} - 1\frac{1}{4}$. Zinkvitriol $8\frac{1}{3} + \frac{1}{3}$. Kalibicarbonat $7 + 0$. Eisenvitriol $7\frac{1}{4} - \frac{2}{3}$. Kupfervitriol $6\frac{3}{4} + 0$. Glaubersalz $5\frac{3}{4} - 1$.

Zweite Abtheilung. Schwefelsäure $3,5 + \frac{3}{4}$.

Dritte Reihe. Brunnenwasser, *Schwefelsäure*. $10^{\circ} \frac{1}{2}$ C.

Nahe vergleichbar mit der 1sten und 5ten Reihe.

Erste Abtheilung. Kochsalz $27\frac{1}{2} + 0$. Salmiak 20 $+ 1$. Kupfervitriol $11\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$. Salpeter $12\frac{1}{2} - 1\frac{2}{3}$. Glaubersalz $9\frac{1}{2} - 1$.

Vierte Reihe. Wiederholung der vorigen Reihe. 10° C.

Erste Abtheilung. Kochsalz $22\frac{1}{2} + \frac{2}{3}$. Salmiak $18\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$, Kali $19\frac{1}{2} - 2\frac{1}{2}$. Kohlensaures Kali $9\frac{1}{2} - \frac{1}{3}$. Kupfervitriol $6\frac{3}{4} + \frac{1}{2}$. Kohlensaures Ammoniak $6\frac{1}{4} + 1\frac{1}{4}$. Eisenvitriol $7\frac{1}{3}$. Glaubersalz $4\frac{1}{2} + \frac{1}{4}$.

Fünfte Reihe. Brunnenwasser, *Salzsäure*. $10^{\circ} \frac{1}{2}$ C.

Nahe vergleichbar mit der 1sten und 3ten Reihe.

Erste Abtheilung. Kochsalz $14\frac{1}{2} + 2$. Salmiak 13

- +1.** Kali $11\frac{1}{3} + 1.$ Salpeter $11 + 0.$ Zinkvitriol $6\frac{1}{4}$
+1 $\frac{1}{4}$. Kupfervitriol $7\frac{1}{3} + 0.$ Kohlensaures Ammoniak
6+1. Glaubersalz $4 + 1\frac{1}{2}.$

Zweite Abtheilung. Schwefelsäure.

36) Bevor ich zu den übrigen Reihen übergehe, mögen über die vorstehenden einige Bemerkungen folgen. Bei sämtlichen Reihen sieht man, dass die Auflösungen in derselben Ordnung stehen; indem Kochsalz und demnächst Salmiak, überhaupt die salzauren Salze mit den Säuren und Brunnenwasser die stärkste, die schwefelsauren Salze dagegen die schwächste Wirkung geben, während die kohlensauren Salze zwischen ihnen stehen. Kali selbst giebt schwächere Wirkung als Kochsalz. Vielleicht indeß würde es stärkere Wirkung gegeben haben, wenn es in weniger als dem dreifachen Gewicht Wasser aufgelöst gewesen, was ich nicht untersucht habe.

37) *Sechste Reihe. Brunnenwasser, schwefelsaures Kali.*

- Erste Abtheilung.* Kochsalz $7\frac{1}{2} - \frac{3}{4}.$ Chlorkalium $4\frac{1}{2} + \frac{1}{3}.$ Salmiak $4\frac{3}{4} - \frac{1}{4}.$ Salpeter $3 + 0.$ Zinkvitriol $3\frac{3}{4} - \frac{3}{4}.$ Kupfervitriol $3\frac{1}{2} - \frac{2}{3}.$ Alaun fast unmerklich.

Siebente Reihe. Brunnenwasser, Glaubersalz.

- Erste Abtheilung.* Kochsalz $4\frac{3}{4} - 0.$ Salmiak $2\frac{1}{2} + \frac{1}{2}.$ Kupfervitriol $2 - 0.$

Zweite Abtheilung. Verdünnte Salzsäure ¹⁾ $4\frac{1}{3} + \frac{1}{3}.$

Achte Reihe. Brunnenwasser, Salmiak.

Erste Abtheilung. Kochsalz $3\frac{3}{4} - 0.$ Chlorkalium 0.

- Zweite Abtheilung.* Salpeter $1 - 0.$ Glaubersalz $2\frac{1}{2} + \frac{1}{2}.$ Schwefelsaures Kali $4\frac{3}{4} - \frac{1}{4}.$ Kohlensaures Kali $6\frac{1}{3} + \frac{1}{2}.$

Neunte Reihe. Brunnenwasser, Kupfervitriol.

- Erste Abtheilung.* Kochsalz $2\frac{1}{2} - 0.$ Zinkvitriol 0. Eisenvitriol 0.

1) Die verdünnte Salzsäure in dieser, so wie in der 9ten und 10ten Reihe war rectificirte Salzsäure von 1,140 mit 4 Vol. Wasser verdünnt.

Zweite Abtheilung. Alaun $1\frac{1}{4} + \frac{1}{4}$. Schwefelsaures Kali $3\frac{1}{2} - \frac{2}{3}$. Verdünnte Salzsäure $4\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$.

Zehnte Reihe. Brunnenwasser, Kochsalz (ohne erste Abtheilung).

Zweite Abtheilung. Kupfervitriol $2\frac{1}{2} - 0$. Salmiak $3\frac{3}{4} - 0$. Glaubersalz $4\frac{3}{4} - 0$. Schwefelsaures Kali $7\frac{1}{2} - \frac{2}{3}$. Verdünnte Salzsäure $15 + \frac{1}{2}$. Salpetersäure $20\frac{1}{2}$.

Elste Reihe. Wiederholung der 10ten Reihe zu anderer Zeit mit mehreren Flüssigkeiten.

Zweite Abtheilung. Kupfervitriol $4 - 1$. Eisenvitriol $4 - 1$. Salmiak $4\frac{3}{4} - \frac{1}{2}$. Salpeter $5 - \frac{2}{3}$. Chlorkalium $4\frac{3}{4} + \frac{1}{2}$. Glaubersalz $6\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$. Kohlensaures Ammoniak $9\frac{1}{2} - 2\frac{3}{4}$. Kohlensaures Natron $8\frac{3}{4} - 1\frac{1}{2}$. Schwefelsaures Kali $8\frac{1}{2} + 0$. Zinnchlorür $10 - 1\frac{1}{2}$. Kalicarbonat $11 - 1\frac{1}{2}$. Kohlensaures Kali $12\frac{1}{4} - 1\frac{1}{2}$.

38) Ueber die sechste bis elste Reihe mögen wieder einige Bemerkungen folgen. Die sechste bis zehnte Reihe sind unter denselben Umständen angestellt, und daher mit einander vergleichbar, auch finden sich die Bestimmungen, die in je zwei dieser Reihen gehören, aus einer in die andere übergetragen. Die Reihefolge der Flüssigkeiten hinsichtlich der Stärke der Wirkung stimmt wiederum für die verschiedenen Reihen sehr wohl überein; vergleicht man sie aber mit der Reihefolge, welche für die Combination mit Säuren in der ersten bis fünften Reihe stattfand, so finden sich einige sehr auffallende Abweichungen. Man vergleiche z. B. die Stelle des Kupfervitriols, Eisenvitriols und kohlensauren Kalis in der achten, zehnten und elsten Reihe mit ihrer Stelle in jenen ersten Reihen.

Um dieser veränderten Stellung ganz sicher zu seyn combinierte ich noch einmal zu einer andern Zeit mit Brunnenwasser und Kochsalz folgende Flüssigkeiten mit folgenden vergleichbaren Ergebnissen:

Kohlensaures Kali $11\frac{1}{3} + \frac{1}{3}$. Salmiak $4 - 0$. Kupfervitriol $4 - 2$.

Zwölftes Reihe. Kochsalz, Glaubersalz. 11° C.

Erste Abtheilung. Käufliche Salpetersäure 63,5—7,2.
Schwefelleber 15,5—5. Concentrirte Blutlauge 6,5—4,9.
Salpeter 3,9—2,5. Kupfervitriol 2,1—0,7.

Zweite Abtheilung. Kali 15,5—1,7. Brunnenwas-
ser 27,8—10,1.

Dreizehntes Reihe. Salpetersäure, Salpeter. 10° ½ C.

Erste Abtheilung. Brunnenwasser 94,7+5,8 Glaubersalz 59,3+15. Schwefelsäure mit 8 Vol. Wasser verdünnt 51,5+18,8. Unverdünnte Schwefelsäure 8,7+3.

Zweite Abtheilung. Schwefelleber 27,5+2,5. Kali 47,7+18,5. Kochsalz 100,5+21,3.

39) *Vierzehntes Reihe. Salpeter, Kali.*

Erste Abtheilung. Brunnenwasser 34,4—14,7 Glaubersalz 23—4,1. Kochsalz 0.

Zweite Abtheilung. Käufliche Salpetersäure 33,1+3,5.

Funfzehntes Reihe. Salpeter, Kupfervitriol.

Erste Abtheilung. Concentrirte Blutlauge 27,3—5. Käufliche Salpetersäure 12,7+1,5. Concentrirter Galläpfelaufguss 0. Kali 0.

Zweite Abtheilung. Schwefelleber 132,5—42,5.

Die 12te, 13te, 14te und 15te Reihe sind wiederum unter denselben Umständen angestellt, mithin merklich vergleichbar. Bemerkenswerth sind die starken, bis über 100° gehenden Ausschläge, welche in der 13ten und 15ten Reihe vorkommen. Die Ketten, denen diese Ausschläge zugehören, werden sich daher besonders für Collegienversuche empfehlen.

40) Ich lasse jetzt noch einige Reihen folgen, in denen blos die Richtung der Strömung ohne die relative Stärke derselben beachtet ist. Die Richtung des oben stehenden Pfeils zeigt die Richtung der Strömung in sämmtlichen darunter stehenden Ketten an.

Sechszehnte Reihe. Kochsalz mit folgenden Flüssigkeiten:

→	→
Käufl. Salpetersäure.	Zinkvitriol.
- -	Salpeter.
- -	Glaubersalz.
- -	Schwefels.
	Kali.
- -	Kali.
Salzsäure.	Kali.
Glaubersalz.	Kali.
Kali.	Salpeter.
	Glaubersalz. Brunnenwasser.
	Kohlens. Ammoniak. Glaubersalz.
	Kohlens. Kali. Glaubersalz.
	Schwefelsäure. -
	Schwefelleber. -
	- Zinkvitriol.
	Kupfervitriol. Schwefelleber.
	Kali. Schwefelleber.

Es kann auffallend scheinen, dass Zinkvitriol mit Schwefelleber die entgegengesetzte Strömung giebt, als Kupfervitriol und Schwefelleber. Doch bestätigte sich dies bei wiederholten Versuchen. Auch findet dasselbe entgegengesetzte Verhalten bei Combination mit Salmiak oder Brunnenwasser statt.

Siebzehnte Reihe. Salpeter mit folgenden Flüssigkeiten:

→	→
Kochsalz.	Käufl. Salpetersäure.
-	Rect. Salpetersäure.
-	Zinkvitriol.
Salpetersäure.	Schwefelsäure.
-	Verd. Schwefelsäure ¹⁾ .
-	Brunnenwasser.
Verdünnnte Schwefelsäure.	Kali.
Käufl. Salpetersäure.	Conc. Gallärpfelauszug.
	Glaubersalz. Kali.
	Brunnenwasser. Kali.
	Kali. Salpetersäure.
	- Schwefelleber.
	- Kochsalz.
	Glaubersalz. Salpetersäure.
	Schwefelleber. Salpetersäure.
	Bleizucker. Schwefelleber.
	Salpetersaures Silber ²⁾ . Schwefelleber.

1) Die gewöhnlich angewandte rectifizierte Schwefelsäure von 1,580 mit 8 Vol. Wasser verdünnt.

2) 1 Th. in 12 Th. Wasser.

Achtzehnte Reihe.

24

Käufliche Salpetersäure. Zinkvitriol. Salpeter.

Rectificirte Salpetersäure. Brunnenwasser. Kalij.

Schwefelsäure. Glaubersalz. Kohlensaurer Kalz.

Brunnenwasser. Kupfersyriol.

Salzsäure, Kohlensaurer Ammoniak, Salmiak.

Salmiak Blutlange Kupferxytral-

Kunferxitrio Schweiſſelleber

Rupertiwinkl. Schweißes
Schwefelleber Zinkxitriol-

Bruppenwa-

Kohlens. Ammoniak. Kupfervit.

weselaber. Brunnenwasser. Kupfersitriol

Schweineleber. Brunnenwasser. Kupfervitriol.
Zinknitrat. Brunnenwasser (zu)

Unter den Versuchen der zweiten Reihe kommt

41) Unter den Versuchen der vorigen Reihe kommt destillirtes Wasser nicht vor, dessen Anwendung doch vorzugsweise interessant oder wichtig schien. Ich versuchte solches (oder vielmehr Schneewasser) anzuwenden, indem ich anfangs die zuleitenden Gefäße und die Verbindungsrohren 1 und 2 damit füllte; allein ich konnte, unstreitig wegen des zu grossen Leitungswiderstandes, der dadurch in die Kette trat, bei Anwendung verschiedener, sonst sehr wirksamer Combinationen keinen bemerklichen Ausschlag mehr erhalten. Um den Leitungswiderstand zu mindern, füllte ich daher Kochsalz in die zuleitenden Gefäße und die Röhren 1 und 2, und ließ Kupferplatten (1,2 Quadratzoll) eintauchen. Das Schneewasser wurde in eins der erregenden Gefäße gefüllt, und das andere erregende Gefäß nebst der Röhre 3 mit der damit zu combiniirenden Flüssigkeit. In der That erhielt ich jetzt, bei Anwendung von Schwefelsäure, einen Ausschlag 4+0, bei Anwendung von Salzsäure einen Ausschlag von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Grad. Aber weder mit Salpeter, noch Glaubersalz, noch Brunnenwasser konnten entschiedene Ausschläge erhalten werden.

Verschiedene Erörterungen und Versuche.

• 42) Durch die vorstehenden Versuche ist jedenfalls das Verhalten einer elektrischen Strömung in Flüssigkeitsketten zur Genüge erwiesen, und hiemit die Elektricitätsentwicklung durch Berührung der Flüssigkeiten unter einander. Im Verhältniss zu der, durch metallische Elektromotore bei gleichem Leitungswiderstände zu erhaltenden Wirkungen sind jedoch die Wirkungen der bloßen Flüssigkeitsketten sehr schwach, und bloß die grosse Empfindlichkeit des angewandten Multiplicators gestattete in manchen Fällen beträchtliche Ablenkungen zu erhalten. Es entscheidet inzwischen diese Schwäche der Strömungswirkungen nichts darüber, ob die Elektricitätserregung durch Berührung der Flüssigkeiten an sich schwächer sey, als durch Berührung von festen Leitern; denn wollte man von jener Schwäche einen Maassstab entnehmen, so müfste man sogar auf eine grössere Stärke der Berührungselektricität von Flüssigkeiten, als von festen Leitern schließen, da ja bekanntlich mit Ketten aus lauter festen Leitern vermöge des für sie geltenden bekannten Gesetzes der galvanischen Spannungsöhre sich *gar keine* Strömungswirkungen erhalten lassen, während hier doch immer einige Wirkung erhalten wurde. Sowohl die Schwäche, als das Statthalben der elektrischen Strömung in Flüssigkeitsketten erklären sich genügend, wenn man annimmt, *entweder*: dass die Flüssigkeiten zwar vom Gesetz der galvanischen Spannungsreihe abweichen, aber nur wenig; *oder*: dass sie zwar an sich diesem Gesetze gleich den festen Leitern unterthan sind, dass aber sekundäre Erfolge aus ihrer Berührung hervorgehen, welche die Strömung einleiten, auf ähnliche Weise, als ich dies (in dies. Annal. Bd. XXXXIV S. 40 ff.) für Ketten aus flüssigen und festen Leitern darzustellen versucht habe. Welches das Richtige sey, bleibt für jetzt noch ganz unentschieden.

43) Es bleibt sogar auch noch unentschieden, ob sich

sich überhaupt Ketten bloß aus zwei flüssigen Leitern mit einem festen bilden lassen, in welchen die Elektricitätsentwicklung durch Berührung der flüssigen Körper irgend Anteil an der Wirkung hat. Alle oben geprüften Ketten enthielten drei Flüssigkeiten, und die dritte war hiebei stets nöthig, die Homogenität der Metalle zu sichern. Will man bloß zwei Flüssigkeiten anwenden, in die man die homogenen Metalle unmittelbar eintauchen läfst, so wird es selbst bei Anwendung von Platin zwar kaum irgend eine Combination geben, welche nicht an einem empfindlichen Multiplicator einen constanten Ausschlag nach einer gewissen Richtung hervorbrächte; allein die vorigen Versuche haben gezeigt, wie wenig man berechtigt ist, die hiebei auftretende Strömung auf Rechnung der Flüssigkeitsketten zu schreiben. Sollte übrigens nach jenen Versuchen noch ein Zweifel hierüber obwalten, so dürfte er vollends durch die folgenden gehoben werden.

44) Wenn man (Fig. 6 Taf. I) ein Gefäß mit Kochsalz, ein anderes mit Kali füllt, und beide einerseits durch eine Röhre mit Salpetersäure, andererseits mittelst homogener Platinplatten, die in sie gestellt werden und durch den Multiplicator mit einander in Verbindung stehen, communiciren läfst, so hat man, wenn man bloß die Berührung der Flüssigkeiten in Betracht zieht, eine Kette von der Ordnung: Kochsalz, Salpetersäure, Kali, in welcher der Strom nach der 16ten Versuchsreihe in derselben Ordnung verläuft, in der die Flüssigkeiten aufgeführt sind, und welche durch die Richtung der Pfeile in der Figur angedeutet ist. Durch Wechsel der Flüssigkeit in der Verbindungsrohre müfste sich nach Anleitung der mitgetheilten Versuchsreihen diese Strömungsrichtung verschiedentlich umkehren lassen, wenn die Wirkung der Flüssigkeitskette überhaupt hiebei in Betracht käme. Allein nicht nur findet eine sehr starke Strömung gerade nach der entgegengesetzten Richtung, als der be-

zeichneten statt, sondern man mag auch die Salpetersäure der Zwischenröhre vertauschen mit welcher Flüssigkeit man immer will, stets behält der Strom diese entgegengesetzte Richtung. In der That habe ich der Salpetersäure successiv destillirtes Wasser, Brunnenwasser, Kochsalz, Salpeter, Glaubersalz, Zinkvitriol, Kupfervitriol, Kali, Schwefelsäure, Schwefelleber substituirt, und immer behielt der Strom dieselbe Richtung und eine beträchtliche Stärke, wo nicht etwa, wie namentlich beim destillirten Wasser, ein großer Leitungswiderstand in die Kette trat.

Noch zwei andere Versuchsreihen habe ich ange stellt, welche zu demselben Ergebnisse führen. In der einen waren die beiden Gefäße, in welche die homogenen Platinplatten tauchten, respectiv mit Salpetersäure und Brunnenwasser, in der andern, wo Kupferplatten statt Platinplatten angewandt wurden, mit Schwefelleber und Brunnenwasser angefüllt, und wiederum wurden successiv alle oben genannten Flüssigkeiten in der Verbindungsrohre angewandt, ohne eine Umkehrung beobachten zu können.

45) Versuche mit dem Condensator führen zu ähnlichen Ergebnissen: Es wurde Platin in Kali gestellt und das vorragende Ende des Platins an einem messingenen Condensator mittelst eines, mit destillirtem Wasser genetzten Zwischenblättchens entladen, während auch die andere Platte des Condensators durch Zwischenwirkung eines solchen Blättchens mit dem Boden communicirte. Das Kali ward auch mit dem Boden durch ein feuchtes Blättchen in Verbindung gesetzt. Mit welcher der oben genannten Flüssigkeiten nun auch letzteres Blättchen (das ich mit dem Finger berührte) genetzt seyn mochte, stets empfing der Condensator negative Elektricität, und wiederum konnte in der Stärke der Ausschläge (die allerdings ein genaues Maas nicht gestatteten) ein auffallen-

der Unterschied nach Beschaffenheit der Flüssigkeiten nicht wahrgenommen werden.

In einem anderen Falle ward das Platin in Schwefelleber, in noch einem anderen in Salpetersäure gestellt, und wiederum successiv die Verbindung der Flüssigkeit mit dem Erdboden durch einen (mit dem Finger berührten) feuchten Streifen bewerkstelligt. Wie vorhin schien es gleichgültig, mit welcher der oben genannten Flüssigkeiten der Streifen genetzt war; weder die Richtung, noch, *wie es schien*, die Stärke der Ausschläge änderte sich dadurch, obwohl ich nicht behaupte, dass nicht durch ein gènaues Maas ein Unterschied in letzterer hätte wahrnehmbar werden können.

46) *Auffallende Beziehungen der Stärke und Richtung der Strömung in Flüssigkeitsketten zu den chemischen Verhältnissen der Flüssigkeiten gehen aus dem in den vorigen Abschnitten mitgetheilten Versuchen kaum hervor.* Es scheint, dass eine chemische Wirkung der Flüssigkeiten auf einander zur Entwicklung der Strömung nicht wesentlich ist. Denn es kommen genug Ketten im Vorigen vor, zwischen deren Flüssigkeiten, nach unseren jetzigen Voraussetzungen, eine solche nicht stattfindet. Ob aber nicht der geringen Strömungswirkung, die man hiebei beobachtet, und die zwar für meinen Multiplikator durchaus constant ist, aber für weniger empfindliche verschwinden dürfte, auch eine geringe chemische oder dieser ähnliche Wirkung entspricht, die man bis jetzt nicht hat in Betracht zu ziehen vermocht, muss ich dahin gestellt seyn lassen. Ich selbst neige dahin, es zu glauben; denn nach der früher in diesen Annalen, Bd. XXXIV S. 37, erörterten Ansicht, würde die Strömungswirkung, ob zwar von Contact-Elektricität ursprünglich abhängig, doch nicht ohne chemische oder eine dieser ähnlichen Wirkung stattfinden können. Inzwischen ist diese Ansicht selbst nur eine Hypothese.

47) Ob auch *durch Berührung von Flüssigkeiten mit Metallen* Elektricität entstehe, wird sich wohl vermutungswise bejahen lassen. Allein die Bejahung dieser Frage setzt noch nicht voraus, dass durch solche Entwicklung irgend etwas zur Strömung in galvanischen Ketten beigetragen werde. Dazu würde wiederum nötig seyn, dass die Flüssigkeiten in Bezug zu den Metallen von dem Gesetz der galvanischen Spannungreihe abweichen. So wenig ich daher jene Elektricitätsentwicklung durch Contact von Flüssigkeiten und Metallen bezweifle, so zweifelhaft erscheint es mir immer noch, ob man diese Elektricität als direct zur Strömung beitragend ansehen könne. Kein Versuch mit geschlossener Kette hat bis jetzt darüber entschieden, weil bei allen diesen Versuchen nicht untersucht worden ist, wie viel bei dem beobachteten Erfolge auf Rechnung von materiellen Veränderungen der metallischen Oberflächen, welche mit der Flüssigkeit in Berührung sind, zu schreiben ist, in sehr vielen Fällen gewiss, ja nachweisbar das Meiste, möglicherweise sogar Alles.

48) Auch Versuche mit dem Condensator entscheiden nichts. Gewöhnlich stellt man diese Versuche so an, dass man ein Metall in eine Flüssigkeit stellt, die man durch einen, mit destillirtem Wasser genetzten, Streifen oder direct mittelst Fingers mit dem Boden communizieren lässt, während man das aus der Flüssigkeit vorragende Ende des Metalls am Condensator entladet. Dieses soll nun die Elektricität an derselben abgeben, die es durch Berührung mit der Flüssigkeit annimmt.

Wie leicht zu erachten, kann zuvörderst dieser Schluss bloß in sofern gültig seyn, als man von der Elektricität dabei abstrahiren kann, welche das destillirte Wasser des Streifens mit der betreffenden Flüssigkeit erregt, ferner von der, welche die Flüssigkeiten des menschlichen Körpers (wenn der Streifen mit dem Finger berührt wird) mit dem destillirten Wasser erregen, und

welche die Feuchtigkeit des Erdbodens mit den Flüssigkeiten des menschlichen Körpers erregt. Alle diese Elektricitäten müssen verschwinden gegen die, welche durch Berührung des Metalls mit der ihm nächsten Flüssigkeit entsteht. Theoretisch freilich liegt keine Berechtigung vor zu dieser Annahme. Indes zeigen die oben mittheilten Erfahrungen, dass in der That die Sache sich so verhält, als wenn hier, wie in geschlossenen Ketten, immer nur das Verhältniss des Metalls zu der ihm nächsten Flüssigkeit in Betracht käme.

Allein es bleibt nun wiederum gänzlich unentschieden, wie viel dabei auf Rechnung der Veränderungen zu schreiben ist, welche die Flüssigkeit am Metall hervorbringt, Veränderungen, die in so vielen Fällen nachweisbar sind, dass man sie in andern durch Analogie vermuthen darf. Stellt man ein Metall in eine Flüssigkeit, so wird in Wahrheit ein Plattenpaar daraus.

Muss man nun solche Veränderungen im Allgemeinen zugeben, so kann man die Elektricitätsentwicklung der Metalle durch Berührung mit Flüssigkeiten mittelst des Condensators nicht eher für entschieden halten, als bis man den Einfluss jener Veränderungen von den beobachteten Erfolgen hat abzuziehen vermocht, wozu sich bis jetzt noch kein sicherer Weg darbietet. Bis dahin liegt gar keine nothwendige Forderung in den Versuchen vor, das elektromotorische Verhältniss der Flüssigkeiten zu den Metallen überhaupt in Betracht zu ziehen: man kann Alles, was darauf deuten möchte, auch von materiellen Veränderungen der Metalle abhängig machen und die Flüssigkeiten schlecht-hin als Leiter betrachten.

49) In der That scheint mir diese alte Darstellungsweise der Erscheinungen zwar nicht genügend, aber doch bei unserem Mangel an Klarheit in diesen ganzen Verhältnissen, die man besser thut zu gestehen, als durch willkürliche Voraussetzungen für gehoben zu halten, vorläufig immer noch die angemessenste, und ich pflege ihr

zu folgen, ohne sie allerwege als gesichert zu halten. Sie nöthigt wenigstens nicht, auf die verwickelte Erörterung der Abweichungen vom Gesetze der galvanischen Spannungsreihe zwischen festen und flüssigen Körpern einzugehen, welche vorausgehen muß, wenn man die wirksame Strömung in Combinationen von festen und flüssigen Leitern überhaupt und die sonderbaren Veränderungen derselben bei so vielen Umkehrungsphänomenen erklären will. Sie stützt sich ferner auf viele *nachweisbare* bleibende Veränderungen, z. B. des Eisens in salpetersaurer Silberlösung, des Platins in Salpetersäure, des Kupfers in Schwefelleberlösung, welche auch nach Herausziehen aus der Flüssigkeit und Abtrocknen noch sich geltend machen, und so viele sichtbare Ueberzüge, die man in geschlossenen Ketten oft lose, andere Male fest an den Metallen haften sieht. Aber sie vermag freilich nicht zu erklären, welcher Natur in den meisten Fällen diese Veränderungen sind, worauf ihre Entstehung beruht, und sie muß zugeben, daß sie oft so lose an den Metallen haften, daß sie schon durch Abspülen der Metalle in der Flüssigkeit, worin sie stehen, grosstheils entfernt werden können. Dieß sind die Schattenseiten dieser Ansicht. Der letzte Umstand namentlich scheint viel leichter erklärlich durch die Annahme der sogenannten Gegenspannungen.

50) Die Ansicht, die ich über diese Gegenstände für die wahrscheinlichste halte, ist die: *a)* daß die Flüssigkeiten unter einander und mit den Metallen eben so gut elektromotorisch wirken, als die Metalle unter einander, und unter demselben Gesetz der galvanischen Spannungsreihe stehen; *b)* daß daher, wenn man blos den nächsten Erfolg der Berührung in Betracht ziehen wollte, keine Strömung in Ketten aus Flüssigkeiten und Metallen, sondern blos ein Gleichgewichtszustand (wie, wenn die Flüssigkeit Quecksilber ist) entstehen würde, und bei Versuchen mit dem Condensator nicht das Ver-

hältnis des Metalls zu der ihm nächsten, sondern zur entferntesten Flüssigkeit in Betracht kommen würde; *c*) dass aber durch die entgegengesetzte Elektricität, welche an den Berührungsoberflächen entsteht, secundäre Effecte (chemische oder ähnliche Wirkungen) zwischen den Metallen und den zusammengesetzten Flüssigkeiten hervorgehen, welche jenen Gleichgewichtszustand aufheben und die Abänderung des Erfolgs am Condensator bewirken; *d*) dass der zusammengesetzte Erfolg dieser secundären Effecte im Allgemeinen ein solcher ist, dass für die Versuche am Condensator und die Strömungswirkungen in geschlossenen Ketten dasselbe Resultat herauskommt, *als wenn* die Flüssigkeiten mit Vernachlässigung ihrer elektromotorischen Wirkung bloß Leiter wären und alles von der elektromotorischen Wirkung der Metalle unter einander abhänge, so dass man, wo es sich nicht darum handelt, auf den letzten Grund der Erscheinungen zurückzugehen, bei dieser Darstellungsweise stehen bleiben kann. Die Art, wie ich mir die Verknüpfung dieser Umstände in geschlossenen Ketten als möglich vorstelle, habe ich in diesen Annalen, Bd. XXXXIV S. 40, angegeben, ohne ihr inzwischen mehr Werth beilegen zu wollen, als Hypothesen zukommen kann.

51) Indes kann ich doch nicht umhin, hier auf einige neuere Erfahrungen Anderer aufmerksam zu machen, welche der Grundansicht, die ich dort auseinandergesetzt habe, dass nämlich in zusammengesetzten Körpern die heterogenen Theilchen entgegengesetzt elektrisch sind durch ihre Berührungsähnlichkeit, wie Zink und Kupfer, sehr zu Statten kommen. Nach dieser Ansicht werden die Theilchen eines zusammengesetzten Körpers, wenn sie einige Beweglichkeit besitzen, ihre positiven Partikeln nach der einen, ihre negativen Partikeln nach der andern Seite kehren, wenn sie zwischen zwei entgegengesetzt elektrische Pole gebracht, oder nur einem dargeboten werden. Einen solchen Zustand nun sehen wir bei den merkwür-

digen Versuchen Munck's, in diesen Annal. Bd. XXXXIII S. 217, in einer Schwefelantimonstange fixirt, die sich nach der Elektrisirung genau wie ein erwärmer Turmalin verhält, wovon ich selbst Gelegenheit gehabt mich an einer Stange zu überzeugen, die Hr. Munck mir mitzutheilen die Güte hatte; desgleichen in mehreren anderen festen Körpern, und S. 452 in einer mit Chlorzinkauflösung gefälschten und wieder getrockneten Scheibe, die als Glied einer galvanischen Kette gedient hatte. Die neuesten Versuche Schönbein's über die elektrische Polarisirung flüssiger Leiter (diese Annal. Bd. XXXXVI S. 109) sind, scheint mir, aus einem ähnlichen Gesichtspunkt zu betrachten.

52) Ich selbst habe früher, in Biot's Lehrbuch, Bd. III S. 454, einen Versuch angeführt, welcher, wenn er richtig wäre, die Elektricitätsentwicklung durch Berührung von Flüssigkeiten mit Metallen direct beweisen würde. Indess erinnere ich mich wohl, dass er in einer früheren Zeit angestellt war, wo ich das Erforderniss noch nicht gehörig kannte, bei jedem Versuche, der eine Homogenität von metallischen Oberflächen voraussetzt, diese erst durch eine Controle zu prüfen, und keiner Reinigungsmethode und Gleichartigkeit der Herkunft der Metalle vollkommen zu trauen. Ich habe daher diese Versuche, denen es an einer solchen Controle mangelte, nicht mehr für genügend halten können und einer Wiederholung unterworfen. In der That hat sich dabei ergeben, dass die früher beobachteten Erfolge bloß von nicht hinreichender Homogenität der metallischen Oberflächen herrührten.

Da der Versuch selbst nicht ohne Erheblichkeit für die Theorie ist, so will ich hier das Nähere darüber anführen.

Ich habe in Biot's Lehrbuch angegeben, dass, wenn man eine Säulen-Combination in nachstehender Folge (mit überall gleichartigem feuchten Leiter) bildet:

Kupfer oder Platin.

Feuchte Scheibe.

Kupfer.

Feuchte Scheibe.

Zink.

Feuchte Scheibe.

Kupfer oder Platin,

worin die äussersten Kupfer- oder Platin-Platten durch den Multipliator in Verbindung stehen, so finde eine Strömung innerhalb der Glieder dieser Säule von oben nach unten statt, ungeachtet sich nirgends zwei ungleichartige feste Leiter berühren, und jedes Metall auf beiden Seiten von derselben Flüssigkeit berührt wird, so dass eine etwaige Aenderung der metallischen Oberflächen durch sie nicht in Betracht kommt. Da sich bei wiederholten Versuchen dieselbe Richtung der Strömung zeigte, so hielt ich die Versuche für beweisend.

Er setzt inzwischen voraus, dass die beiden Gegenflächen jeder Platte vollkommen homogen waren, und ich hatte, außer einer gleichmäfsigen Reinigung, kein Mittel angewandt, mich hievon zu überzeugen. Ich habe daher den Versuch auf folgende Weise wiederholt: drei Glasgefäße (Fig. 7 Taf. I) wurden neben einander gestellt, und in jede zwei Platten, theils Kupfer, theils Zink, wie die beigefügten Buchstaben andeuten. Statt der äussersten Kupferplatten *kk* würden andere Male zwei Platinplatten angewandt. Die Verbindung der Platten durch Drähte und den Multipliator *L* ist durch die Figur zur Genüge angedeutet. Alle Gefäße wurden mit derselben Flüssigkeit gefüllt, einmal, wo die äussersten Platten, wie in der Figur, von Kupfer waren, mit salzaurem Brunnenwasser, ein anderes Mal, wo sie von Platin waren, mit Wasser, das etwas Salzsäure und Salpetersäure enthielt, ein drittes Mal, wo sie ebenfalls Platin waren, mit Salmiaklösung. Trotz der allersorgfältigsten und wiederholt angestellten Reinigung, und trotz dem, dass das

Zink destillirt, das Platin und Kupfer jedes von demselben Bleche war, konnte ich es doch nicht dahin bringen, daß der Multiplicator gar keinen Ausschlag gezeigt hätte, ja er war einige Male stark genug, um einen neuen Irrthum möglich zu machen, wenn nicht die folgenden Controlen angestellt worden wären.

Es wurden beispielsweise die Kupferplatten in den Gefäßen 1 und 3, ohne sie nach dem Herausziehen abzuwischen, mit einander ihrer Stelle nach verwechselt. Wenn mangelnde Homogenität derselben Ursach der Strömung war, so mußte sich jetzt dieselbe in der Richtung umkehren. Eben so ward, wenn hiebei keine Umkehr eintrat, mit den Platten der andern homogenen, durch Drähte communicirenden Paare verfahren; andere Male auch z. B. die Stelle der ganzen Combination kk , mit $k'k'$ vertauscht. Stets fand sich nun, daß bei irgend einem dieser Wechsel von Platten desselben Metalls in der Lage eine Umkehrung der Strömung eintrat, welche nicht hätte eintreten können, wenn die Berührung der Metalle mit den Flüssigkeiten Ursache der Strömung war.

Bei genauerer Betrachtung leuchtet übrigens ein, daß durch vorstehenden Versuch allerdings auch nichts gegen die Elektricitätswirkung durch Berührung flüssiger mit festen Körpern im Allgemeinen entschieden wird. Jedes Metall ist hier von zwei Seiten mit derselben Flüssigkeit in Berührung, und so läßt sich selbst theoretisch vermuten, daß Wirkungen, welche durch jene Ursache stattfinden, indem sie nach entgegengesetzten Richtungen mit gleicher Stärke vor sich gehen, sich compensiren werden.

Man kann es jedenfalls, wenn man mit den vorstehenden Resultaten die Resultate von No. 13 combinirt, für erwiesen halten, daß, wenn verschiedene Metalle und Flüssigkeiten in einer Kette wechseln, niemals ein Strom entsteht, wenn der Wechsel so stattfindet, daß

jeder Körper von beiden Seiten mit zwei gleichen heterogenen Körpern in Berührung ist.

53) In Betreff der Veränderungen, welche das Platin in Salpetersäure und Kali erfährt, habe ich noch folgende Versuche angestellt. Wenn man Platin in Salpetersäure eintaucht und nach 3 Min. eine homogene Platinplatte hinzu taucht, so verhält sich die erste wie ein negatives Metall. Verfährt man eben so in Kalilauge, so erhält man dasselbe Resultat. Verbindet man ein Gefäß mit Kalilauge und ein Gefäß mit destillirtem Wasser durch eine dicke Röhre voll destillirten Wassers, und stellt in beide Gefäße eine Platinplatte, die man durch den Multiplicator verbindet, so verhält sich die in der Kalilauge stehende Platte positiv; substituirt man der Kalilauge Salpetersäure zu demselben Versuch, so verhält sich die in der Säure stehende Platte negativ. Platin, in Kalilauge stehend, ladet durch sein vorragendes Ende den Condensator negativ, in Salpetersäure stehend positiv. Es verhält sich also Platin bei ungleichzeitigem Eintauchen eben so in Kalilauge wie in Salpetersäure, bei dem Versuche mit den zwei Gefäßen, so wie am Condensator, aber entgegengesetzt. Sind nun die Beziehungen richtig, die ich in meiner vorigen Abhandlung aufgestellt habe (diese Annal. Bd. XXXVII S. 32), so ist anzunehmen, dass Platin in Salpetersäure eine vom Anfange an zunehmende negative Veränderung, in Kalilauge eine vom Anfange an abnehmende positive Aenderung erleidet. Dies wird durch folgende Versuche bestätigt.

Misst man die Anfangskraft, welche Platin mit Eisen zeigt, wenn man sie mit Schließung gleichzeitig in Kalilauge eintaucht, so findet man sie kleiner, als wenn man das Platin erst 3 Min. hat in der Lauge stehen lassen, bevor man das Eisen mit Schließung hinzuttaucht. Lässt man umgekehrt das Eisen erst 3 Min. in der Flüssigkeit stehen, ehe man das Platin mit Schließung hin-

zutaucht, so findet sich die Anfangskraft für das gleichzeitige Eintauchen gröfser, was beweist, dass auch die positive Aenderung des Eisens (die durch ähnliche Versuche mit zwei Gefäßen und dem Condensator erwiesen werden kann, als beim Platin) vom Anfange an abnimmt, wie denn in der That auch bei Eisen die in Kalilauge zuerst eingetauchte Platte sich negativ verhält gegen die die nach 3 Min. zugetauchte. Diese Resultate mit der Kalilauge sind mittelst mehrfacher Wiederholungen bestätigt gefunden worden. Zu jeder Wiederholung gehörten drei Versuche, nach einander in derselben Flüssigkeit angestellt, so dass die beiden äußersten Versuche sich gleich waren und mit den mittelsten verglichen wurden, um durch diese Abwechslung den Einfluss der Veränderung der Flüssigkeit auszuschliessen. Zu neuen Wiederholungen wurde die Flüssigkeit jedesmal erneuert. In der That konnte ich die Versuche nicht längere Zeit in derselben Flüssigkeit wiederholen, ohne später für dieselben Versuche sehr verschiedene Werthe, als für die früheren zu erhalten, sey es nun, dass die Anziehung der Kohlensäure aus der Luft die Wirkung der Flüssigkeit änderte (obschon dieser durch Bedeckung der Gefäße, so weit es wegen der eingesetzten Platten möglich war, möglichst begegnet wurde), oder dass von den Metallen selbst etwas an die Flüssigkeit überging.

In Salpetersäure fand sich umgekehrt bei ebenfalls abwechselnd und wiederholt angestellten Versuchen, dass, wenn Platin mit gereinigtem Antimon gleichzeitig mit Schliefsung eingetaucht wurde, die Anfangskraft ein wenig, doch constant, kleiner war, als wenn das Platin schon 3 Min. in der Flüssigkeit gestanden hatte, bevor das Antimon mit Schliefsung zugetaucht wurde. Antimon wendete ich hier statt Eisen an, weil dieses von der Säure erst angegriffen wurde, dann passiv ward, was Unregelmässigkeiten in die Wirkung brachte, die hier zu untersuchen kein Zweck vorhanden war.

Die Resultate, die ich hier mitgetheilt habe, geben sonach nur Bestätigungen für die von mir in meiner früheren Abhandlung aufgestellten Beziehungen, die ich indes, ungeachtet mir mehrere andere interessante Fälle, wo sich dieselben bestätigen, noch vorliegen, und ein Ausnahmefall bis jetzt nicht vorgekommen ist, noch nicht als vollkommen gesichert erklären mag, bevor sie nicht durch ein grösseres Detail von Beobachtungen durchgeführt sind.

Ich habe gefunden, dass auch Kupfer und Zink (wahrscheinlich also alle Metalle) durch Versuche mit den zwei Gefäßen so wie mit dem Condensator eine positive Aenderung durch die Kalilauge zu erkennen geben. Mit dem Zink und Eisen habe ich noch mehrere andere Versuche in Kalilauge angestellt, die interessante Ergebnisse versprechen; allein da ich bei Wiederholung derselben Versuche unter scheinbar gleichen Umständen oft sehr abweichende absolute Werthe erhielt, so traue ich mir nichts darüber mitzutheilen.

II. Dreizehnte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität; von M. Faraday.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus den *Phil. Transact. f. 1838 pt. 1.*)

§. 18. Von der Vertheilung. (Fortsetzung.)

IX. Zerreissungs-Entladung. (Fortsetzung.)

1480. Richten wir nun unsere Aufmerksamkeit auf den allgemeinen Unterschied zwischen positiver und negativer Entladung, um so weit als möglich auszumitteln, was die Ursache dieses Unterschiedes sey, und ob er hauptsächlich von den geladenen Leitern oder von dem dazwischen befindlichen Di-elektricum abhänge; und da

er in Luft und Stickgas (1476) gross zu seyn scheint, wollen wir die Erscheinungen zuerst in Luft betrachten.

1481. Der allgemeine Fall ist besser bei Flächen von bedeutender Grösse zu verstehen, als bei Spitzen, welche, als secundäre Wirkung, die Bildung von Strömen (1562) mit sich führen. Meine Versuche wurden daher mit Kugeln und Enden von verschiedenen Durchmessern angestellt, und Folgendes sind einige der hauptsächlichsten Resultate.

1482. Wenn zwei Kugeln von sehr ungleicher Grösse, z. B. von 0,5 und von 3 Zoll Durchmesser, auf die Enden von Stäben gesteckt werden, so dass man die eine durch die Elektrisirmschine elektrisiren und sie durch Funken auf die andere, welche zugleich unisolirt ist, entladen kann, so werden bekanntlich weit längere Funken erhalten, wenn die kleine Kugel positiv und die grosse negativ ist, als im umgekehrten Fall. Die Funken sind 10 bis 12 Zoll lang, während sie im letzteren Fall nur anderthalb Zoll messen.

1483. Ehe ich die ferneren Versuche beschreibe, will ich zweier Namen erwähnen, welche ich nebst einigen anderen einem Freunde verdanke, und deren Einführung und Gebrauch ich für zweckmäßig halte. Es ist bei der gewöhnlichen Vertheilungswirkung wichtig zu unterscheiden, an welcher geladenen Fläche die Vertheilung entspringt und an welcher sie unterhalten wird, d. h. wenn zwei oder mehr Metallkugeln oder andere Körper in Vertheilungsbeziehung stehen, auszudrücken, welche von ihnen ursprünglich geladen sind, und welche durch sie in den entgegengesetzten Elektricitätszustand versetzt sind. Ich schlage vor, die ursprünglich geladenen Körper *vertheilende (inductric bodies)* und die, welche, in Folge der Vertheilung, den entgegengesetzten Zustand annehmen, *vertheilte (inductive bodies)* zu nennen. Diese Unterscheidung ist nicht nur nützlich, weil zwischen der Summe der *vertheilenden* und *vertheilten*

Kräfte ein Unterschied ist, sondern hauptsächlich, weil, wenn eine Kugel *A* vertheilend wirkt, sie nicht nur eine ihr gegenüberstehende Kugel *B* in den vertheilten Zustand bringt, sondern auch viele andere umgebende Körper, wiewohl einige von ihnen in bedeutender Entfernung liegen mögen. Die Folge davon ist, dass die Kugeln nicht genau dieselbe Relation zu einander behalten, wenn erst die eine und dann die andere zur *vertheilenden* gemacht wird, obgleich in beiden Fällen *dieselbe* Kugel zur Annahme *dieselben* Zustands gebracht werden kann.

1484. Gelegentlich will ich noch eine andere Freiheit, die ich mir in der Sprache erlaube, erklären und definiren. Es ist nämlich die, dass wir einen Funken oder Büschel *positiv* oder *negativ* nennen, je nachdem wir ihn als an einer positiven oder negativen Fläche ent-sprungen denken. Wir sprechen von dem Büschel als positiv oder negativ, wenn er aus Flächen hervorschiesst, die zuvor im positiven oder negativen Zustand waren; und die Versuche des Hrn. Wheatstone beweisen, dass er *wirklich* an der geladenen Fläche beginnt, und sich von dort aus in die Luft (1437. 1438) oder ein anderes Di-elektricum ausbreitet. Nach meiner Ansicht entstehen auch *Funken* an einem besonderen Ort (1370), nämlich dort, wo die Spannung zuerst auf ihr Maximum steigt, und wenn dieser bestimmt werden kann, wie bei dem gleichzeitigen Gebrauch einer grofsen und einer kleinen Kugel, in welchem Fall die Entladung an der letzteren beginnt oder durch sie bedingt wird, nenne ich die Entladung, welche auf *einmal* übergeht, einen *positiven* Funken, wenn es die positive Fläche ist, die das Maximum der Intensität zuerst erlangt, oder einen *negativen* Funken, wenn die negative Fläche zuerst die erforderliche Intensität erreicht.

1485. Ein Apparat, wie Fig. 15 Taf. I¹), wurde zusammengestellt; *A* und *B* waren Messingkugeln von ver-

1) Vorigen Bandes.

schiedener Gröfse, befestigt auf Stäben, die in Hülsen auf isolirenden Ständern verschiebbar waren, so dass der Abstand zwischen den Kugeln nach Belieben verändert werden konnte. Die grosse Kugel *A*, von 2 Zoll Durchmesser, war verbunden mit einem isolirten messingenen Conductor, welcher von einer Cylindermaschine aus geradezu positiv oder negativ gemacht werden konnte. Die kleine Kugel *B*, 0,25 Zoll im Durchmesser, war verbunden mit einem Ableiter (*discharging train.* 292) und vollkommen unisolirt. Die die Kugeln tragenden Messingstäbe waren 0,2 Zoll dick.

1486. Wenn die grosse Kugel die *positive* und *vertheilende* (1483) war, so erschienen negative Funken bis der Zwischenraum 0,49 Zoll betrug, von diesem bis 0",51 erschienen Büschel und Funken gemischt, und von 0,52 und darüber hinaus negative Büschel allein. War die grosse Kugel die *negative* und *vertheilende*, dann erschienen bis zum Abstand von 1,15 Zoll positive Funken allein, von da bis 1",55 Funken und Büschel, und um positive Büschel allein zu haben, war ein Zwischenraum von wenigstens 1,65 Zoll erforderlich.

1487. Nun wurden die Kugeln *A* und *B* gegen einander vertauscht. Als jetzt die kleine Kugel *B* *positiv* und *vertheilend* gemacht wurde, erschienen positive Funken allein bis 0",67 Abstand, Funken und Büschel von 0,68 bis 0,72, und positive Büschel allein bis 0,74 und darüber. Als die kleine Kugel *B* *negativ* und *vertheilend* war, erschienen negative Funken allein bis 0,40, Funken und Büschel bis 0",42, und negative laute Büschel von 0,44 an und darüber hinaus.

1488. Wir sehen hier also eine grosse Verschiedenheit, je nachdem die Kugeln vertheilend oder vertheilt gemacht sind. Die kleine Kugel, *positiv* und *vertheilt* gemacht, giebt Funken von nahe doppelt so grosser Länge, als wenn sie *positiv* und *vertheilend* ist, und ein ähnlicher, obgleich unter jenen Umständen nicht so gro-

grosser Unterschied zeigt sich, wenn sie negativ gemacht worden ist.

1489. Ein anderes Resultat ist, dass die kleine Kugel, wenn sie positiv ist, weit längere Funken giebt, als wenn sie negativ ist, und dass sie in diesem Zustande leichter einen Büschel giebt, als wenn sie positiv ist, in Bezug auf den Effect der Vergroßerung des Abstands.

1490. War der Zwischenraum unter 0,4 Zoll, so dass die kleine Kugel Funken geben musste, positive oder negative, so konnte ich keinen constanten Unterschied bemerken, weder in deren leichtem Erscheinen noch in der Anzahl, die in einer gegebenen Zeit über schlug. Hatte der Zwischenraum indels eine solche Grösse, dass die kleine Kugel, wenn sie negativ war, einen Büschel gab, dann waren die Entladungen aus ihr, als einzelne negative Büschel, weit zahlreicher als bei entsprechenden Entladungen aus ihr im positiven Zustande, diese positiven Entladungen mochten in Funken oder Büscheln geschehen.

1491. Es ist demnach klar, dass wenn eine Kugel Elektricität in Form von Büscheln entladet, diese Büschel weit zahlreicher sind, und ein jeder weit weniger elektrische Kraft enthält oder fortführt, wenn die so entladene Elektricität negativ ist, als wenn sie positiv ist.

1492. Bei allen solchen Versuchen, wie die beschriebenen, wird der Punkt des Uebergangs vom Funken zum Büschel sehr beherrscht durch die Wirksamkeit der Elektrisirmschine und die Grösse des mit der entladenden Kugel verbundenen Conductors. Ist die Maschine in grosser Thätigkeit und der Conductor gross, so dass für jede Entladung rasch viel Kraft angehäuft wird, dann ist der Abstand, bei dem die Funken in Büschel übergehen, grösser; allein die Erscheinung ist im Allgemeinen dieselbe.

1493. Obwohl diese Resultate sehr auffallende und besondere Relationen der elektrischen Kraft (oder Kräfte)

andeuten, so zeigen sie doch nicht, welche relativen Grade von Ladungen die kleine Kugel zum Eintreten der Entladung erfordert, d. h. sie sagen nicht, ob diese unmittelbar vor der Entladung, einen höheren Zustand verlangt, wenn sie negativ oder positiv ist. Um diesen wichtigen Punkt zu erläutern, richtete ich zwei Entladungsstellen vor, wie in Fig. 16 Taf. I. *A*, *D*, *B*, *C* sind Messingkugeln, die beiden ersten von zwei, die beiden andern von 0,25 Zoll Durchmesser; sie werden von den Gabeln *L* und *R* getragen, die von 0,2 Zoll diktem Messingdraht sind. Der Raum zwischen der grossen und kleinen Kugel an derselben Gabel beträgt 5 Zoll, damit die Entladungsstellen *n* und *o* hinreichend aus ihrem gegenseitigen Einfluss entfernt sind. Die Gabel *L* war verbunden mit einem cylindrischen Conductor, welcher durch eine Elektrisirmschine nach Belieben positiv oder negativ gemacht werden konnte; und die Gabel *R* war ebenfalls befestigt an einem anderen Conductor, der aber durch Verknüpfung mit einem Ableiter (294) vollkommen im unisolirten Zustand gehalten ward. Die beiden Entladungsräume *n* und *o* konnten nach Belieben vergrößert oder verkleinert, und durch bisweiliges Einschieben einer Diagonalskale gemessen werden. Da die an demselben Conductor sitzenden Kugeln *A* und *B* immer auf einmal geladen wurden, und die Entladung gegen eine der mit dem Ableiter verbundenen Kugeln stattfinden konnte, so ist klar, dass die Entladungsräume *n* und *o* sich mit einander vergleichen lassen in Bezug auf den Einfluss grosser und kleiner Kugeln bei positiver und negativer Ladung in der Luft.

1494. Wenn die Räume *n* und *o* beide = 0,9 Zoll, und die vertheilenden Kugeln *A* und *B* *positiv* waren, so geschah die Entladung allein bei *n* von der kleinen Kugel des Conductors zur grossen des Ableiters, und meistens durch positive Büschel, obwohl einmal auch durch einen Funken. Auch wenn die vertheilenden Ku-

geln *A* und *B negativ* waren, geschah die Entladung von derselben kleinen Kugel bei *n* durch einen constanten negativen Büschel.

1495. Ich verringerte die Zwischenräume *n* und *o* auf 0,6 Zoll. Waren *A* und *B* vertheilend *positiv*, geschah alle Entladung bei *n* als positiver Büschel; waren *A* und *B* vertheilend *negativ*, geschah sie auch noch ganz bei *n* in einem negativen Büschel.

1496. Die Leichtigkeit der Entladung schien demnach an der positiven und negativen kleinen Kugel nicht sehr verschieden zu seyn. Hätte ein Unterschied existirt, so würde er sich gezeigt haben müssen, da immer zwei kleine Kugeln da waren, eine in jedem Zustand, damit die Entladung an der für sie günstigsten eintreten möchte. Der einzige Unterschied bestand darin, dass die eine im vertheilenden, die andere im vertheilten Zustand war; allein was für eine zur Zeit in jenem Zustande seyn mochte, die positive oder negative, so hatte sie doch den Vorzug.

1497. Um diesem störenden Einflus entgegenzuwirken, machte ich den Zwischenraum $n=0",79$ und den $o=0",58$. Wenn dann die Kugeln *A* und *B* vertheilend *positiv* waren, ergab sich die Entladung an den beiden Zwischenräumen fast als gleich. Waren dagegen die Kugeln *A* und *B* vertheilend *negativ*, so geschahen die Entladungen zwar noch an beiden Zwischenräumen, doch bei *n* am meisten, wie wenn die kleine Kugel im *negativen* Zustand etwas leichter entladen könnte als im *positiven*.

1498. Die bei diesen und ähnlichen Versuchen gebrauchten kleinen Kugeln und Enden (*terminations*) können in ihrer Wirkung mit Recht verglichen werden mit denselben Kugeln und Enden, wenn sie in freier Luft elektrisiert werden, in weit gröfserem Abstande von Leitern, als in welchen sie in jenen Fällen von einander waren. Zuvörderst wird die Entladung, selbst als Funke, nach meiner Ansicht, bedingt und, so zu sagen, begon-

nen an einer Stelle auf der Oberfläche der kleinen Kugel (1374), und sie tritt ein, sobald daselbst die Intensität bis zu einem gewissen Gränzwerth gestiegen ist (1370). Diese Bedingung der Entladung zuerst an einem besonderen Ort lässt sich leicht von dem Funken in den Büschel verfolgen, wenn man den Abstand vergrößert, so dass zuletzt selbst die erforderliche Zeit sichtbar wird (1436. 1438). Zweitens könnten die großen Kugeln, welche ich gebraucht habe, durch grössere in grösseren Abständen ersetzt werden, so dass man allmälig gleichsam zu den Wänden des Zimmers überginge. Diese Wände sind gemeinlich die vertheilten Körper, während die kleine, positiv oder negativ gemachte, Kugel der vertheilende Körper ist.

1499. Doch, was längst bekannt, die kleine Kugel ist nur ein stumpfes Ende, und, elektrisch genommen, eine Spitze bloß eine kleine Kugel; so dass, wenn eine Spitze oder ein stumpfes Ende Büschel in die Luft sendet, sie wie die kleinen Kugeln in den beschriebenen Versuchen wirken, vermöge derselben Eigenschaften und Relationen.

1500. Mit vollem Recht lässt sich in Bezug auf die Versuche sagen, dass die grosse negative Kugel eben so wesentlich für die Entladung sey als die kleine positive Kugel, und auch, dass die grosse negative Kugel eben so viel Uebergewicht über die grosse positive Kugel (welche aus der ihr gegenüberstehenden kleinen negativen Kugel keinen Funken hervorzulocken vermag), als die kleine positive Kugel über die kleine negative hat. Wenn wir die wahre Ursache dieser Verschiedenheit einsähen, und sie eher auf den Zustand der Theilchen des Di-elektricum als auf die Grössen der leitenden Kugeln bezügen, würden wir wahrscheinlich eine solche Beobachtung sehr wichtig finden. Für jetzt aber, und während wir mit Erforschung dieses Punkts beschäftigt sind, können wir annehmen, was die Thatsache ist, dass die Kräfte an

der Oberfläche der kleinen Kugeln intensiver sind als an der der grossen (1372. 1374), daß deshalb die ersteren die Entladung bedingen, indem sie zuvor auf den dazu erforderlichen aufgeregten Zustand steigen, und daß, sie mögen nun in diesen Zustand durch Vertheilung gegen die Wände eines Zimmers oder gegen die von mir gebrauchten grossen Kugeln versetzt worden seyn, diese in ihrem Einfluß und ihren Wirkungen füglich mit einander verglichen werden können.

1501. Die Schlüsse, zu welchen ich gelange, sind: erstlich, daß, wenn zwei gleiche, in Luft befindliche, kleine leitende Flächen elektrisiert sind, die eine positiv, die andere negativ, die negative bei einer etwas geringeren Spannung als die positive sich gegen die Luft entladen kann; zweitens, daß wenn die Entladung stattfindet, in jeder Zeit weit mehr von der positiven Fläche als von der negativen übergeht (1491). Dieser letztere Schluß wird durch die schon beschriebene optische Analyse der positiven und negativen Büschel (1468) zum Ueberfluß bewiesen, da die letztere Reihe von Entladungen sich fünf bis sechs Mal schneller als die erstere erweist¹⁾.

1502. Wenn man nun eine kleine Kugel durch eine kräftige Maschine dahin bringt, daß sie Büschel oder büschelförmige Funken giebt, so kann man einigermaßen den Unterschied, den sie im positiven oder negativen Zustand zeigt, verstehen. Bekanntlich giebt sie, wenn positiv, einen weit gröfseren, kräftigeren Funken und diesen mit gröfserer Leichtigkeit, als wenn sie negativ ist (1482); der Funke, in der That, obgleich er so viel mehr Elektricität auf einmal fortnimmt, beginnt bei einer, wenn überhaupt, doch nur in kleinem Grade höheren Spannung. Andererseits, wenn die Kugel negativ ist, beginnt die

1) Eine sehr vortreffliche Untersuchungsweise der Relation kleiner positiver und negativer Oberflächen würde der Gebrauch von Tropfen Gummiwasser, Lösungen und anderen Flüssigkeiten abgeben. Siehe weiterhin (1581. 1593).

Entladung zwar bei einem niederen Grade, allein sie hält eine sehr kurze Zeit an, und nimmt in jedem Zeitpunkt sehr wenig Elektricität fort. Diese Umstände sind geradezu verknüpft; denn die Ausdehnung, welche der positive Funke erreichen kann, und die Gröfse und Ausdehnung des positiven Büschels sind Folgen davon, das bei Einer Entladung von der positiven Oberfläche viel Elektricität fortgeht (1468. 1501).

1503. Diese Erscheinungen alleinig von der Gestalt und Gröfse des Leiters herzuleiten, würde aber, nach meinem Begriff von Vertheilung, eine sehr unvollkommene Betrachtungsweise der ganzen Aufgabe seyn (1523). Ich glaube, das die Erscheinungen gänzlich von der Art abhängen, wie die Theilchen des dazwischen befindlichen Di-elektricum sich polarisiren, und ich gab bereits einige experimentelle Anzeigen von den Unterschieden, welche verschiedene Di-elektrica in dieser Beziehung darbieten (1475. 1476). Die Polarisationsweisen hönnen, wie ich späterhin zu zeigen Gelegenheit haben werde, sehr verschieden seyn in verschiedenen Di-elektricis. Was, in gemeiner Luft, eine Folge der Ueberwucht der positiven Kraft an der Oberfläche der kleinen Kugel zu seyn scheint, kann herrühren von dem aufgeregteren Zustand der negativen Polarität der Theilchen der Luft oder des Stickstoffs darin (der negative Theil ist vielleicht mehr zusammengedrückt, der positive dagegen mehr ausgedehnt, oder umgekehrt), denn solch ein Zustand könnte gewisse Effecte an der positiven Kugel hervorrufen, welche an der negativen Kugel nicht in demselben Grade stattfänden, gerade so gut, wie wenn die positive Kugel eine specielle und unabhängige Kraft aus sich selbst besäfse.

1504. Dass die Erscheinungen wahrscheinlicher von dem Di-elektricum als von der Kugel abhängen, wird durch den Charakter beider Entladungen unterstützt.

Wenn eine kleine positive Kugel Büschel mit Verzweigungen von zehn Zoll Länge ausströmt, wie kann da die Kugel auf eine Stelle der Zweige, die fünf Zoll von ihr liegt, einwirken? Und dennoch hat die Portion jenseits jener Stelle denselben Charakter als diesseits, und ohne Zweifel ist ihr dieser Charakter durch dasselbe allgemeine Princip und Gesetz eingepflanzt. Die Wirkung angränzender Theilchen eines Di-elektricum als völlig erwiesen betrachtend, sehe ich in einer solchen Verästelung eine Fortpflanzung der Entladung von Theilchen zu Theilchen, wobei jedes auf das nächste wirkt, wie das vorhergehende auf dasselbe, und wie das geladene Metall auf das erste, dicht an ihm liegende, wirkte.

1505. Anlangend die allgemeine Beschaffenheit und die Relationen der positiven und negativen Büschel in dichter oder lockerer Luft oder in anderen Gasen und Mitteln, so sind sie natürlich unabhängig von einander, wenn sie zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten erzeugt werden. Wenn sie aber gleichzeitig und in demselben Gefäß voll Gas an gegenüberstehenden Enden oder Kugeln hervorgebracht werden (1470. 1477), so stehen sie häufig in Beziehung; und die Umstände können so eingerichtet werden, dass sie isochron sind, in gleichen Zeiträumen gleich oft eintreten, oder auch in Multiplis, d. h. zwei oder drei negative auf einen positiven kommen; oder abwechselnd oder ganz unregelmäßig erfolgen. Alle diese Abänderungen habe ich beobachtet; und wenn man bedenkt, dass die Luft in dem Gefäße und auch das Glas des Gefäßes eine momentane Ladung annehmen kann, so ist es leicht ihre allgemeine Natur und Ursache zu begreifen.

1506. Aehnliche Versuche, als die in der Luft (1485. 1493) habe ich in verschiedenen Gasen angestellt, und will jetzt deren Resultate in möglicher Kürze beschreiben. Der Apparat ist Fig. 17 Taf. I (des vorhergehen-

*den Bandes)*¹⁾ abgebildet; er besteht aus einer Glashölle von 11 Zoll Durchmesser in dem weitesten Theil und von 10 Zoll Höhe vom Boden bis zum Halse. Die Kugeln sind wie in Fig. 16 bezeichnet und stehen in derselben Beziehung zu einander wie dort. Allein *A* und *B* sitzen an gesonderten verschiebbaren Drähten, die indefs für gewöhnlich oben durch einen Querdraht *W* mit einander und mit dem messingenen Conductor verbunden sind, der seine positive oder negative Ladung von der Maschine empfängt. Die Drähte von *A* und *B* sind an dem durch die Stopfbüchse gehenden Theil graduiert, so dass man durch Anlegung einer Diagonalskale den Abstand dieser Kugeln von den darunter stehenden messen kann. Die Kugeln *C* und *D* sind 3,25 Zoll aus einander und fünf Zoll über der Pumpenplatte; der Abstand zwischen einer jeden und dem Glase der Flasche beträgt wenigstens 1,75 Zoll und gewöhnlich mehr. Die Kugeln *A* und *D* hielten zwei Zoll im Durchmesser, wie zuvor, die Kugeln *B* und *C* nur 0,15 Zoll.

Zuweilen wurde in Verbindung mit dem eben beschriebenen ein anderer gebraucht, bestehend aus einem offenen Entlader (Fig. 18 Taf. I), durch welchen die Entladung in Luft mit der in Gasen verglichen werden konnte. Die 0,6 Zoll im Durchmesser haltenden Kugeln *E* und *F* waren mit verschiebbaren Stäben und anderen Kugeln verknüpft, auch unisolirt. Wenn sie zum Vergleich gebraucht wurden, war der messingene Conductor zugleich mit den Kugeln *A* und *B* Fig. 17 und der Kugel *E* (Fig. 18) verbunden, während die Kugeln *C*, *D* und *F* mit dem Ableiter in Gemeinschaft standen.

1507. Zunächst will ich die Resultate über das Entladung-hindernde Vermögen der Gase (*restraining power of the gases over discharge*) mittheilen. Die Kugeln *A* und *C* (Fig. 17 Taf. I) waren durch Abrücken

1) Alle zu dieser Abhandlung gehörige Figuren befinden sich auf Taf. I des vorhergehenden Bandes. P.

aufser Wirksamkeit gesetzt, und die Erscheinungen an *B* und *D* oder dem Zwischenraum *n* in dem Gase verglichen mit denen am Zwischenraum *p* in Luft zwischen *E* und *F* (Fig. 18). Die Tafel erklärt sich selbst genugsam. Nur muss man wissen, dass die Entladung gänzlich in der Luft geschah, wenn in dieser der Zwischenraum kleiner war als er in der ersten und dritten Spalte angegeben ist, und dass dagegen die Entladung nur in dem Gase stattfand, wenn der Zwischenraum in der Luft grösser war als der in der zweiten und vierten Spalte. Bei Abständen dazwischen geschah diese Entladung bald hier, bald dort. d. h. zuweilen in der Luft, zuweilen in dem Gase.

Zwischenraum *p* in Theilen des Zolls.

Abstand zwischen <i>B</i> und <i>D</i> beständig = 1 Zoll.	Zwischenraum <i>p</i> in Theilen des Zolls.			
	War die kleine Kugel <i>B</i> vertheilend und positiv, geschah die Entladung ganz bei	War die kleine Kugel <i>B</i> vertheilend und negativ, geschah die Entladung ganz bei	<i>p</i> in Luft vor:	<i>n</i> im Gase nach:
In:	<i>p</i> =	<i>p</i> =	<i>p</i> =	<i>p</i> =
Luft	0,40	0,50	0,28	0,33
Stickstoff	0,30	0,65	0,31	0,40
Sauerstoff	0,33	0,52	0,27	0,30
Wasserstoff . . .	0,20	0,40	0,22	0,24
Steinkohlengas .	0,20	0,90	0,20	0,27
Kohlensäuregas	0,64	1,30	0,30	0,45

1508. So weit diese Resultate reichen, sind sie im Allgemeinen dieselben als die ähnlichen in der letzten Reihe (1388), und sie bestätigen den Schluss, dass verschiedene Gase die Entladungen in sehr verschiedenem Grade zurückhalten. Wahrscheinlich sind sie nicht so gut als die früheren; denn da die Glasglocke nicht gefirnißt war, so wirkte sie unregelmässig, nahm als Nichtleiter zuweilen einen gewissen Grad von Ladung an, und wirkte zu anderen Zeiten als Leiter durch Fortführung

und Störung dieser Ladung. Eine andere Ursache zur Verschiedenheit in den Verhältnissen liegt ohne Zweifel in den relativen Größen der Entladekugeln in Luft. Bei den früheren Versuchen waren sie von sehr ungleicher Größe, hier dagegen von gleicher.

1509. Bei künstlichen Versuchen, wenn sie auf Genauigkeit Anspruch machen sollen, hat man den Einfluss dieser Umstände zu ermitteln, und vor allen Dingen, die Gase nicht in Glas-, sondern in Metallgefäße einzuschließen.

1510. Bei der nächsten Reihe von Resultaten waren die Zwischenräume n und o (Fig. 17 Taf. I) gleich gemacht, um zu ermitteln, wo, wenn die kleine Kugel im positiven oder im negativen Zustand war, die leichtere Entladung geschehe (1493).

1511. In *Luft*, bei Zwischenräumen = 0,4 Zoll, *A* und *B* vertheilend und positiv, war die Entladung bei n und o fast gleich; wenn *A* und *B* vertheilend und negativ waren, geschah die Entladung meist bei n in negativen Büscheln. Waren die Zwischenräume = 0,8 Zoll, *A* und *B* vertheilend positiv, so geschah alle Entladung bei n durch positive Büschel; wenn *A* und *B* vertheilend negativ waren, geschah die ganze Entladung bei n durch negative Büschel. Nach diesen Resultaten ist es also zweifelhaft, ob die negative Kugel eine größere Leichtigkeit (zur Entladung) als die positive besitze.

1512. *Stickstoff*. — Zwischenräume n und o = 0,4 Zoll. *A* und *B* vertheilend positiv, Entladung an beiden Zwischenräumen, meist bei n , durch positive Funken; *A* und *B* vertheilend negativ, Entladung gleich bei n und o . Zwischenräume = 0,8 Zoll: *A* und *B* vertheilend positiv, Entladung ganz bei n in positiven Büscheln; *A* und *B* vertheilend negativ, Entladung meist bei o durch positive Büschel. In diesem Gase scheint also, obwohl der Unterschied nicht entscheidend ist, die positive kleine Kugel die leichtere Entladung zu bewirken.

1513. *Sauerstoff.* — Zwischenräume n und $o = 0,4$ Zoll: A und B vertheilend positiv, Entladung fast gleich; vertheilend negativ, Entladung meist bei n durch negative Büschel. — Zwischenräume n und $o = 0,8$ Zoll: A und B vertheilend positiv, Entladung bei n und o ; vertheilend negativ, Entladung ganz bei o durch negative Büschel. Hier scheint demnach die kleine negative Kugel die leichteste Entladung zu gewähren.

1514. *Wasserstoff.* — Zwischenräume n und $o = 0,4$ Zoll. A und B vertheilend positiv, Entladung fast gleich; vertheilend negativ, Entladung meistens bei o . — Zwischenräume $= 0,8$ Zoll: A und B vertheilend positiv, Entladung meist bei n als positive Büschel; vertheilend negativ, Entladung meistens bei o , als positive Büschel. Hier scheint die positive Entladung die leichtere zu seyn.

1515. *Steinkohlengas.* — Räume n und $o = 0,4$ Zoll; A und B vertheilend positiv, Entladung fast ganz bei o in negativen Funken; A und B vertheilend negativ; Entladung beinahe ganz bei n in negativen Funken. — Räume $n = 0,8$ Zoll, A und B vertheilend positiv, Entladung meist bei o in negativen Büscheln; A und B vertheilend negativ, Entladung ganz bei n in negativen Büscheln. Hier war also die negative Entladung die leichtere.

1516. *Kohlensäuregas.* — Räume n und $o = 0,4$ Zoll: A und B vertheilend positiv, Entladung nahe ganz bei o oder negativ; A und B vertheilend negativ, Entladung nahe ganz bei n oder negativ. — Räume n und $o = 0,8$ Zoll: A und B vertheilend positiv, Entladung meistens bei o oder negativ; A und B vertheilend negativ, Entladung ganz bei n oder negativ. Hier hatte das Negative einen entschiedenen Vorzug in Leichtigkeit der Entladung.

1517. Dürfen wir dieser Versuchsform trauen, so hat demnach die kleine negative Kugel, was Erleichterung der Zerreissungs-Entladung betrifft, in einigen Gasen,

wie Kohlensäuregas und Steinkohlengas (1399), entschieden den Vorrang vor der positiven kleinen Kugel, während bei anderen Gasen der Schluss zweifelhafter scheint, und bei noch anderen einige Wahrscheinlichkeit für das umgekehrte Verhalten da ist. Alle diese Resultate wurden sehr nahe bei demselben atmosphärischen Druck erhalten.

1518. Ich machte in diesen Gasen (Fig. 17) einige Versuche über den Wechsel vom Funken zum Büschel, analog den in freier Luft angestellten und schon beschriebenen (1486. 1487). In nachstehender Tafel ist angegeben, wann der Büschel begann mit dem Funken untermischt zu erscheinen; allein die späteren Resultate waren so verschiedenartig, und die Natur der Entladung in verschiedenen Gasen so ungleich, daß es wenig Nutzen haben würde, die erhaltenen Resultate ohne weitere Untersuchung anzugeben. Bei kleineren Zwischenräumen, als die angeführten, geschah die Entladung immer in Funken.

	Entladung zwischen <i>B</i> und <i>D</i> .		Entladung zwischen <i>A</i> und <i>C</i> .	
	Kleine Kugel <i>B</i>		Große Kugel <i>A</i> .	
	vertheilend positiv.	vertheilend negativ.	vertheilend positiv.	vertheilend negativ.
Luft	0,55	0,30	0,40	0,75
Stickstoff . . .	0,30	0,40	0,52	0,41
Sauerstoff . . .	0,70	0,30	0,45	0,82
Wasserstoff . .	0,20	0,10		
Steinkohlengas	0,13	0,30	0,30	0,14
Kohlensäure . .	0,82	0,43	1,60	1,80 ¹⁾

1519. Man muß wissen, daß, bei weit größeren Zwischenräumen, als diese, Funken erschienen; die Tafel giebt nur die Abstände unterhalb welcher alle Entladung in Funken geschah. Einige sonderbare Relationen der

1) Weiter gestaltete es der Raum nicht.

verschiedenen Gase zum Entladen sind schon erkennbar, doch würde es nutzlos seyn, sie, ohne Erläuterung durch fernere Versuche, zu betrachten.

1520. Ich darf hier nicht unerwähnt lassen, daß Professor Belli in Mailand eine sehr werthvolle Reihe Versuche über das relative Entweichen der positiven und negativen Elektricität in die Luft veröffentlicht hat¹⁾; er findet das erstere weit leichter als das letztere.

1521. Ich habe einige ähnliche Versuche bei unterhaltenen hohen Ladungen angestellt; allein die Resultate waren weniger auffallend als die von Signore Belli, und ich halte sie nicht für genügend. Bei dieser Gelegenheit mag es mir erlaubt seyn, eines störenden Einflusses zu erwähnen, der mich lange Zeit in Verlegenheit setzte. Wenn ich positive Elektricität aus einer gegebenen Spitze in die Luft strömen ließ, zeigte ein Elektrometer auf dem mit der Spitze verbundenen Conductor eine gewisse Intensität an, die aber bei Fortdauer des Vorgangs um mehrere Grade stieg. Als darauf der Conductor mit derselben Spitze negativ gemacht wurde, sonst aber alles gleich blieb, ward anfangs ein gewisser Grad von Intensität beobachtet, der ebenfalls beim Fortgang der Operation sich erhöhte. Abermals den Conductor positiv machend, war die Spannung anfangs gering, stieg aber wie zuvor. Dasselbe geschah als er wiederum negativ gemacht wurde.

1522. Dies Resultat scheint anzudeuten, daß die Spitze, welche die eine Elektricität ausgegeben hat, dadurch auf eine kurze Zeit geeigneter wird, die andere auszugeben. Allein bei näherer Untersuchung fand ich die ganze Erscheinung abhängend von der inductive Reaction derjenigen Luft, welche durch die Spitze geladen wird, und, indem sie vor ihr, bei Andauer der positiven oder negativen Ausströmung, allmäßig an Menge zunimmt, einen Theil der inductive Wirkung der um-

1) *Bibl. univ.* 1836, Sept. p. 152. (Ann. Bd. XXXX S. 73.)

gebenden Wände ablenkt und entfernt, und so anscheinend die Kräfte der Spitze abändert, während es in der That das Di-elektricum selbst ist, was die Aenderung der Spannung bewirkt.

1523. Die mit den verschiedenen Umständen der positiven und negativen Entladung zusammenhängenden Resultate werden auf die Theorie der Elektricitätslehre einen weit gröfseren Einfluss haben als wir uns gegenwärtig einbilden, besonders wenn sie, wie ich glaube, von der Eigenthümlichkeit und dem Grade des von den Theilchen des betreffenden Di-elektricums erlangten Polarisationszustandes abhängen (1503. 1600). So z. B. muß die Relation unserer Atmosphäre und der darin befindlichen Erde zu dem Auftreten von Funken und Büscheln speciell und nicht zufällig seyn. Sonst wäre sie nicht mit anderen meteorologischen Erscheinungen verträglich, die auch natürlich von den speciellen Eigenschaften der Luft abhängig, zwar ihrerseits in vollkommener Harmonie mit den Functionen des Thier- und Pflanzenlebens stehen, doch in ihren Wirkungen beschränkt sind, nicht durch schwankende Einrichtungen, sondern durch die genauesten Gesetze.

1524. Selbst beim Durchgang des Volta'schen Stroms sehen wir an den beiden Kohlenspitzen die Eigenthümlichkeiten der positiven und negativen Entladung, und noch merkwürdiger ist die Verschiedenheit dieser Entladungen, wenn man sie gleichzeitig gegen Quecksilber geschehen läßt.

1525. Sehr möglich ist, daß der neuerlich von meinem Freunde Professor Daniell beobachtete und beschriebene auffallende Unterschied, nämlich: daß wenn eine Zink- und eine Kupferkugel von gleicher Grösse respective in eine Kupfer- oder Zinkhohlkugel, ebenfalls von gleicher Grösse, gebracht, und durch Elektrolyte oder Di-elektrica von gleicher Concentration und Natur erregt werden, die Zinkkugel eine weit stärkere Wir-

kung giebt, als die Zink-Hohlkugel, — auch mit diesen Erscheinungen zusammenhangt; denn es ist nicht schwierig zu begreifen, wie die Polarität der Theilchen durch den Umstand, dass von den beiden, den Elektrolyten einschliessenden, Flächen, die positive, die des Zinks nämlich, die grössere oder kleinere sey, afficirt werden müsse. Es ist sogar möglich, dass das Verhältniss nach Verschiedenheit der Elektrolyte oder Di-elektrica bedeutend abgeändert, und in einigen Fällen selbst umgekehrt werden könne.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

III. Notiz über elektrische Strömungen auf Erzgängen; von F. Reich.

Die Versuche von Fox (Annalen, Bd. XXII S. 150), nach welchen sich in einem, zwei unterirdische Erzpunkte verbindenden Metalldrahte ein elektrischer Strom zeigt, wurden ohne Erfolg durch v. Strombeil (Karsten's Archiv für Bergbau, Bd. VI S. 431) wiederholt, neuerdings jedoch durch Henwood in den Gruben von Cornwallis wieder vielfältig bestätigt. Dies veranlafste das K. S. Ober-Bergamt ähnliche Versuche in den Freiberger Gruben anzuordnen, und mit deren Ausführung Hrn. Maschinendirector Brendel und mich zu beauftragen. Das nähere Detail der erlangten Resultate wird dem bergmännischen Publicum in Karsten's und v. Dechen's Archiv für Mineralogie mitgetheilt, und hier soll nur das Hauptsächlichste hervorgehoben werden.

Die von Fox aufgefundene Hauptthatsache besteht bekanntlich darin, dass wenn man an zwei Erzpunkte eine Kupferplatte anpresst, beide Platten aber durch ei-

nen Draht verbindet, und in diesem Verbindungsdrähte einen Multiplikator einschaltet, letzterer durch die Ablenkung seiner Nadel in dem Drahte einen elektrischen Strom anzeigt, welcher jedoch ausbleibt oder sich nur sehr schwach zeigt, wenn die beiden verbundenen Erzpunkte innerhalb des Gesteines ein metallisches Continuum bilden. — Die Richtigkeit dieser Angabe hat sich mir ohne Ausnahme bei allen Beobachtungen, die ich anstellte, bestätigt. Die Grösse der Ablenkung der Nadel war sehr verschieden, stieg aber bis 73° , wobei zu bemerken ist, dass der Multiplikator, mit Doppelnadel versehen, zu den empfindlicheren gehört, durch ein einfaches Kupferzink-Element in schwach angesäuertem Wasser ohne ein bei 90° angebrachtes hinderndes Knöpfchen ganz im Kreise herumgetrieben werden würde, und von einem zwischen Eisen und Messing mit der Wärme der Hand hervorgebrachten thermo-elektrischen Strome je nach der Temperatur der äusseren Luft eine Ablenkung von 10° bis 20° erleidet. Die Vermuthung (Becquerel, *Traité d'électricité*), dass vielleicht nur eine geringe Verschiedenheit der beiden Kupferplatten den Strom erzeugt haben könne, wird, wie auch schon Fox gezeigt haben soll, dadurch vollkommen widerlegt, dass weder eine Verwechslung der beiden Platten, noch eine Vertauschung einer auf das Erz angedrückten Kupferplatte mit einer Zinkplatte eine Veränderung im Erfolge hervorbringt, so dass offenbar in der Berührung der Platte mit der metallischen Ausfüllungsmasse des Ganges die Ursache des Stromes nicht gesucht werden kann. — Für die Annahme, die Ströme hätten einen Zusammenhang mit dem Erdmagnetismus, sprechen weder die englischen noch meine Versuche, indem die Richtung derselben von den Weltgegenden und der Tiefe unabhängig zu seyn scheinen.

Die Erregung der Ströme in thermo-elektrischen
Wirkungen der verschiedenen, mit einander in Contact
be-

befindlichen Metallmassen zu suchen, zu welcher Meinung sich Henwood hinneigt, scheint mir unzulässig, weil gerade bei vollkommenem metallischen Zusammenhange der beiden verbundenen Punkte die Wirkung ausbleibt, weil ferner die Temperaturdifferenzen im Innern nur sehr gering seyn können, und ich mich überzeugte, dass eine Erhitzung einer der auf dem Erze liegenden Platten bis zu einem für die Hand unleidlichen Grade zwar Einfluss auf die Gröfse der Ablenkung hat, und diese bald vermehrt, bald vermindert, jedoch um so weniger, je grösster die unmetallischen, die Punkte trennenden Massen sind. Z. B. bei der Verbindung von reichen Silbererzen auf einem und Bleiglanz auf einem andern Gange wurde die Nadel um 72 bis 73 Grad abgelenkt; die Erwärmung des einen Punktes veränderte sie nicht merklich, die des andern um 1 bis 2 Grad. Sind dagegen die beiden Erzpunkte im Innern vollkommen metallisch verbunden, so ist die Temperaturdifferenz beider Platten von dem grössten Einflusse, und erhält man in solchem Falle ohne künstliche Erwärmung schon einen schwachen Strom, so ist dieses wohl immer nur Folge eines kleinen Temperaturunterschiedes der beiden Punkte. Auch schon wenn die nicht metallische Unterbrechung von geringer Ausdehnung ist, wie wenn beide Punkte nahe bei einander liegen, und nur ein anderer, nicht metallführender Gang zwischen ihnen übersetzt, ist die Erwärmung einer der Platten von gröserer Wirkung, und vermag zuweilen die ursprüngliche Ablenkung der Nadel in die entgegengesetzte umzuändern.

Es bleibt daher nur übrig, als Ursache der beobachteten Ströme eine hydro-elektrische Wirkung der verschiedenen Metallmassen anzunehmen, wovon man die Richtigkeit jedoch deshalb selten mit Evidenz nachweisen kann, weil man gewöhnlich die Beschaffenheit der in Wirkung tretenden Erzmassen nicht genau anzugeben vermag. Indessen zeigte die Richtung des Stromes in

allen Fällen, in denen Arsenik-, Schwefel- und Kupferskies mit Bleiglanz verbunden wurden, dass jene Kiese negativ gegen Bleiglanz sind, was auch, wie ich mich durch Handstücke überzeugte, wirklich der Fall ist.

Da ich den Verbindungsdräht immer von derselben Länge nahm, und ihn nur je nach der Entfernung der beiden Punkte mehr oder weniger abwickelte, so hängt die Grösse des Stromes ab von der Verbindung des Drahtes mit den Platten, der vollkommenen Berührung der Platte mit dem Erze, der Ausdehnung des letzteren, der Leistungsfähigkeit des zwischenliegenden tauben Gesteines, und der elektrischen Differenz der beiden verbundenen Erzmassen. Diese ist immer nur gering, weil sämmtliche vorkommende Erze in der Spannungsreihe sehr nahe stehen, und daher hängt auch die Grösse des Erfolges hauptsächlich von den übrigen, die Leistungsfähigkeit der ganzen Kette bedingenden Umständen ab. Dieses wird dadurch vollkommen bestätigt, dass ein in den Draht eingeschaltetes Kupfer-Zink-Element mit zwischenliegender feuchter Tuchscheibe, dessen Strom eine dem vorher beobachteten entgegengesetzte Richtung hat, so oft als ich diese Beobachtung anstellte, bedeutend überwiegend war, und zwar die Nadel um so weiter nach der entgegengesetzten Seite führte, je grösser die ursprüngliche Wirkung erschien.

Diese Einschaltung eines Kupfer-Zink-Elementes ist auch immer alsdann anzurathen, wenn man bei einem Versuche keine Wirkung erhält; denn wenn auch jenes nichts hervorbringt, so kann man überzeugt seyn, dass in der ganzen Anordnung ein Fehler begangen sey.

Auffallend ist die Leichtigkeit, mit welcher diese schwachen Ströme sich auf Entfernungen von mehreren Hundert Fuß durch Gesteine, wie Gneus, Schwerspath, Quarz, fortpflanzen, die selbst für Elektricität von weit stärkerer Spannung gute Nichtleiter sind. Man hat sogar deshalb die Möglichkeit dieser Ströme bezweifeln

wollen. Es muß indessen die Feuchtigkeit, welche das ganze Gestein durchdringt, in Verbindung mit der großen Ausdehnung, den Leitungswiderstand auf den Grad vermindern, wie wir wirklich wahrnehmen, so daß gegen ihn der Widerstand des 180 Meter langen Drahtes durchaus nicht unbeträchtlich ist, wovon ich mich durch Anwendung eines kürzeren und dickeren Drahtes überzeugte, wobei die Wirkung sogleich stieg.

Verbindet man auf die beschriebene Weise einen Erzpunkt und einen tauben Punkt, so zeigt sich in dem Verbindungsdrähte oft kein Strom, wie auch Fox und Henwood angeben; aber auch in diesem Falle geht der Strom des eingeschalteten Kupfer-Zink-Elementes deutlich, wiewohl viel schwächer, hindurch, als wenn man es mit zwei Erzpunkten zu thun hat. — Häufig wird indessen bei einer solchen Verbindung eines Erzpunktes mit einem tauben Punkte ein kleiner Ausschlag des Multiplicators, den ich bis zu 5, 6, in Einem Falle bis zu 10 Grad ansteigen sah, beobachtet. Nimmt man die oben angedeutete Erklärungsart des Phänomens an, so müßte der bei einem tauben Punkte beobachtete Strom Folge seyn der elektrischen Differenz zwischen der Kupferplatte einerseits und dem Erze andererseits, und die geringe Stärke läßt sich leicht aus den wenigen Berührungs punkten der Kupferplatte mit dem Gesteine erklären. Da nun aber alle vorkommenden Erze gegen Kupfer negativ sind, so müßte der Strom immer im Drahte vom Erzpunkte nach dem tauben Punkte gerichtet seyn. Das ist aber nicht der Fall, sondern unter 11 Malen war die Richtung 6 Mal die umgekehrte, von dem tauben Punkte ausgehend. Vielleicht ist dieses die Wirkung von Erzen, die, zwischen beiden Punkten liegend, einen entgegengesetzt gerichteten und stärkeren Strom hervorrufen, als Erz und Kupfer, vielleicht daß in diesem Falle man in der Nähe des tauben Punktes Erze

vermuthen kann, wie diels einige Versuche, theils absichtlich in der Nähe von Erzen angestellt, theils durch wirkliches Auffinden von Erzen beim Wegsprengen der nächsten Umgebungen, zu bestätigen scheinen. Allerdings sind gegentheils auch an Punkten, die in der Nähe von Erz sich befanden, keine Wirkungen auf dem tauben Gesteine erhalten worden, so dass dieser Umstand noch weitere Untersuchungen erheischt.

Hat man es übrigens mit einem tauben Punkte zu thun, so ist es nicht mehr gleichgültig, ob man die Kupferplatte mit einer Zinkplatte vertauscht; und zwei Mal erhielt ich mit letzterer einen deutlichen Strom, als er mit der Kupferplatte ganz ausblieb.

IV. Bemerkungen über die thermische Wirkung elektrischer Entladungen. Aus einem Schreiben des Hrn. Prof. Vorsselman de Heer an den Herausgeber.

Deventer, 14. Aug. 1839.

— In meinem Aufsatz über die elektrische Telegraphie habe ich behauptet, dass ein Volta'scher Strom von der Intensität I bei Durchlaufung eines Drahts, dessen Länge, Querschnitt und Leitvermögen respective l , c , s sind, eine Wärmemenge proportional $I \frac{l}{cs}$ erzeuge, worauf Sie mit Recht gegen mich bemerkten, dass dasselbe Gesetz schon früher von Hrn. Rießs aufgestellt worden sey (Ann. Bd. XXXX S. 321, Bd. XXXXIII S. 47, Bd. XXXXV S. 1). Gerade die schöne Arbeit Ihres Landsmanns war es, auf die ich mich bei Aufstellung dieses Gesetzes stützte, und, wenn ich seiner Versuche nicht erwähnte, so geschah es bloß, weil sie mit Reibungselektricität ange-

stellten wurden, und weil es sich an jener Stelle nur um die Wirkung Volta'scher Ströme handelte. Ueberdies hatte ich mir vorgesetzt, ein ander Mal auf die thermischen Effecte der gewöhnlichen Elektricität zurückzukommen, und dann würde ich den vortrefflichen Untersuchungen des Hrn. Rießs, die unzweifelhaft unter den besten Leistungen der neueren Zeit für die Theorie der Elektricität eine der ersten Stellen einnehmen, vollkommene Gerechtigkeit haben widerfahren lassen.

Indess bin ich meinerseits durch das Studium der Arbeiten des Hrn. Rießs zu einem Ausdruck für dasselbe Gesetz gelangt, der, wenn auch nicht einfacher, doch wenigstens folgenreicher ist, und einen unmittelbaren Vergleich mit den Formeln des Hrn. Ohm erlaubt. Ich setze voraus, dass Sie die erwähnten drei Abhandlungen des Hrn. Rießs vor Augen haben; man findet darin (Ann. Bd. XXXXV S. 47) die folgende Formel:

$$W = \frac{al}{cs} \left(\frac{1}{1 + \frac{bL}{CS}} \right) \frac{q^2}{s}.$$

Darin ist l die Länge des im Luftthermometer befindlichen Drahts, s der Querschnitt und c die Leitfähigkeit desselben. L , C , S haben dieselbe Bedeutung für den in den Bogen eingeschalteten Draht, q ist die Menge und $\frac{q}{s}$ die Dichtigkeit der auf den Belegen der Batterie angehäuften Batterie, W endlich ist die in dem thermometrischen Draht vermöge des Durchgangs der Elektricität frei gewordenen *Wärmeinenge*, eine Menge, die sich aus den Angaben des Instruments ergiebt durch die Gleichung:

$$W = (mc + g Cls) \left(\frac{\sin \varphi}{nb} + \frac{1}{v} \right) (267 + t) \Theta.$$

Hierin ist:

m die im Thermometer enthaltene Luftmasse; das Gewicht einer Kubiklinie als Masseneinheit genommen;

c die Capacität der Luft bei constantem Volume, die von Wasser = 1 gesetzt;

t die ursprüngliche Temperatur in Centigraden;

b der Barometerdruck in Pariser Linien;

v das ursprüngliche Luftvolum, ausgedrückt in Theilen der Scale;

(*v*+ θ) das Luftvolum nach seiner Erwärmung, in Theilen der Scale;

Ferner *n* das specifische Gewicht des Quecksilbers, in Bezug auf das der Flüssigkeit, welche das Rohr füllt;

φ die Neigung des Rohrs gegen den Horizont, die bei Hrn. Rieff's Versuchen gewöhnlich $6\frac{1}{2}^{\circ}$ beträgt; *l* die Länge in Linien, *s* der Querschnitt in Quadratlinien, *g* das specifische Gewicht und *c* die specifische Wärme des in dem Thermometer befindlichen Drahts, dessen Erwärmung das Luftvolum *v* auf *v*+ θ vergrößert.

Bei den, Annal. Bd. XXXXV S. 1, beschriebenen Versuchen finden wir, wenn wir darin die Zahlenwerthe substituiren:

$$W = (0,04196 + 0,008025 g Cls) \theta \dots (1)$$

Die Werthe von $\log. g C$ finden sich a. a. O. S. 8 für alle zu den Versuchen angewandten Metalle, und so findet man aus dem durch die Beobachtung gegebenen Werth θ die Zahl W , d. h. die Wärme-Einheiten, welche in dem Draht vermöge des Durchgangs der Elektricität frei werden. Als Wärme-Einheit kann man hier annehmen die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um die Temperatur einer Kubiklinie Wasser um 1° C. zu erhöhen.

Berechnet man solchergestalt W für alle in der letzten Abhandlung des Hrn. Rieffs (Annal. Bd. XXXXV) enthaltenen Versuche, so findet man, dass die Werthe folgender Gleichung genügen:

$$W = \frac{0,1495 \cdot \frac{l}{cs}}{10282 + \frac{l}{cs} + \frac{L}{CS}} \cdot \frac{q^2}{s} \quad \dots \dots \dots (2)$$

Hier ist $\frac{l}{cs}$ der Widerstand des Drahts, dessen Erwärmung man misst, $\frac{L}{CS}$ der des in die Kette eingeschalteten Drahts; die Einheit des Widerstandes ist der eines Platindrahts von 1 Linie Länge und 1 Quadratlinie Querschnitt.

Nehmen wir zuvörderst die Versuche, bei welchen sich in dem Thermometer ein Platindraht befindet, für welchen $l = 59'',25$, $r = 0'',04098$, $c = 1$, während $\log g C = 9,81936$ (a. a. O. S. 8). Hier finden wir für die Beziehung zwischen W und Θ :

$$W = 0,04361 \cdot \Theta, \text{ woraus } \Theta = 22,92 W,$$

und den Widerstand dieses Drahts $\frac{l}{cs} = \frac{l}{r^2 \pi} = 11229$.

Die Substitution dieser Werthe gibt:

$$W = \frac{1679}{21511 + \frac{L}{CS}} \cdot \frac{q^2}{s}, \text{ woraus } \Theta = \frac{38484}{21511 + \frac{L}{CS}} \cdot \frac{q^2}{s}.$$

Bei dem Versuche S. 5 war kein Draht eingeschaltet; späterhin schaltete aber Hr. Rieß successive Platindrähte von gleichem Durchmesser mit dem Thermometerdraht, aber von $34'',67$, $87'',62$ und $143'',5$ Länge, in die Kette ein. Wir finden für den Widerstand:

$$\frac{L}{CS} \text{ respective: } 0 \quad 6570 \quad 16605 \quad 27196$$

und für den Coefficient von $\frac{q^2}{s}$ in den Werthen von Θ :

$$1,789 \quad 1,370 \quad 1,010 \quad 0,790$$

wie in den citirten Versuchen.

Hierauf schaltet Hr. Rieß Drähte von Blei, Eisen,

Messing, Gold, Kupfer, Silber, Nickel und Zinn in die Kette ein. Nehmen wir für das Elektricitäts-Leitvermögen dieser Metalle, die aus Hrn. Rieß's eigenen Versuchen hergeleiteten Werthe, so finden wir:

1) Blei	$\frac{L}{CS} = 10557$	$\Theta = 1,200 \frac{q^2}{s}$
2) Eisen	- = 10828	- = 1,190 -
3) Messing	- = 9775	- = 1,230 -
4) Gold	- = 4490	- = 1,480 -
5) Kupfer	- = 3977	- = 1,510 -
6) Silber	- = 2243	- = 1,620 -
7) Nickel	- = 13159	- = 1,110 -
8) Zinn	- = 9253	- = 1,251 -

Diese Zahlen sind genau den von Hrn. Rieß gegebenen gleich, was übrigens seinen natürlichen Grund hat, weil die Rechnung mit denselben Werthen der Leistungsfähigkeit gemacht worden ist, die Hr. Rieß aus seinen Versuchen abgeleitet hatte. In der That haben wir nichts anderes gethan, als die Ordnung der Rechnung umgekehrt, indem wir Θ mittelst C suchten, während Hr. Rieß C nach dem bekannten Werthe von Θ bestimmt hatte.

Schreiten wir nun zur Discussion der Versuche, bei welchen der Platindraht, dessen Widerstand = 11229, in die Kette eingeschaltet war, während die übrigen Metalle sich nach einander im Innern der Thermometerkugel befanden. Hier ist die Gleichung zwischen W und Θ verschieden für jeden dieser Drähte; allein man bestimmt sie nach (1), und darauf Θ statt W in (2) substituiren, findet man successiv:

1) Blei	$\Theta = 23,51 W$, woraus $\Theta = 1,157 \frac{q^2}{s}$	Hr. R. find. $\Theta = 1,12 \frac{q^2}{s}$
2) Eisen	- = 22,46 W	- = 1,124 -
3) Messing	- = 21,57 W	- = 1,008 -
4) Gold	- = 22,33 W	- = 0,577 -
5) Kupfer	- = 21,16 W	- = 0,494 -
6) Silber	- = 22,42 W	- = 0,317 -

- 7) Nickel $\Theta=22,51 W$, woraus $\Theta=1,277 \frac{q^2}{s}$ Hr. R. find. $\Theta=1,28 \frac{q^2}{s}$
 8) Zinn $-=23,39 W - = 1,051 - - - - = 0,89 -$

Die Uebereinstimmung zwischen den Resultaten der Versuche des Hrn. Rießs und den durch unsere Formel gefundenen Werthen ist einleuchtend genug, um die Richtigkeit dieser Formel annehmen zu können. Eine bedeutende Verschiedenheit findet sich nur beim Zinn; allein gerade beim Zinn weicht die von Hrn. Rießs gefundene Elektricitäts-Leitungsfähigkeit am meisten von der von andern Physikern gegebenen ab. So findet sie Hr. Rießs = 14,70, Hr. Lenz = 30,837, gegen die von Kupfer = 100. Es ist daher die Annahme erlaubt, dass das zu den Versuchen des Hrn. Rießs angewandte Stück Zinn eine andere specifische Wärme besaß, als zu unseren Rechnungen diente, so dass der Werth von $\log g.C$ und folglich die Relation zwischen Θ und W wird müssen abgeändert werden. In der That, damit die Formel ganz in Einklang mit dem Resultat der Erfahrung seyn könnte, müfste man die specifische Wärme, so wie das elektrische Leitvermögen des *nämlichen Stücks* Metall kennen, welches zu den Versuchen gedient hat; denn eine geringe Verschiedenheit in seiner Zusammensetzung reicht hin, diese Größen zu verändern, und kann sonach von den beobachteten Unterschieden Rechenschaft geben.

Aus der Form, welche wir der Formel des Herrn Rießs gegeben haben, ist leicht zu ersehen, dass der Nenner den *Widerstand* des die beiden Belege der Batterie verbindenden Bogens ausdrückt. Bei der Anordnung der Apparate in dieser letzten Reihe von Versuchen boten demnach alle Theile, die metallischen und die übrigen, durch welche die elektrische Entladung gehen müfste, ohne darin den Thermometerdraht und den eingeschalteten Draht mitzubegreifen, denselben Widerstand dar, wie ein Platindraht von 10282 Linien Länge und 1 Quadratlinie Querschnitt.

In dem Bisherigen haben wir nur denjenigen Anteil Wärme gemessen, welche in dem im Thermometer befindlichen Stück des Bogens frei geworden; nun ist aber klar, dass sich auch in der ganzen übrigen Ausdehnung des Bogens Wärme entwickelt, und nimmt man die Summe aller dieser Wärmemengen, so finden wir für die gesammte, durch die elektrische Entladung entwickelte Wärme:

$$W = 0,1495 \cdot \frac{q^2}{s}.$$

Eine gegebene Elektricitätsmenge q von bestimmter Dichtigkeit $\frac{q}{s}$ erzeugt also eine bestimmte Wärmemenge, die von der Natur des die Entladung vermittelnden Bogens abhängt.

Dieses Resultat ist sehr wichtig; es stellt für die *thermischen Effecte* der Elektricität ein Gesetz auf, analog dem, welches Hr. Faraday zuerst für die *chemischen Actionen* erwiesen hat. Auch finden wir noch die folgende numerische Bestimmung.

Wenn eine Leidner Flasche von 1,5 Quadratfuß Oberfläche so geladen ist, dass die freie Elektricität der äusseren Belegung einen Abstand von Einer Linie in Luft durchschlagen könnte, so bewirkt die auf dieser Flasche angehäufte Elektricität, bei der Entladung, in der ganzen Ausdehnung der Kette eine gesammte Wärmemenge, welche eine Wassermasse von einer Kubiklinie um $0^{\circ},1495$ C. zu erwärmen fähig ist.

Die Formel (2) mit denselben Constanten passt noch nahe auf die Versuche der ersten Reihe, Annalen, Bd. XXXX S. 344. Hier war kein Draht eingeschaltet, weshalb $L=0$, und für die fünf Platindrähte, welche successiv in die Kugel des Thermometers gebracht wurden, finden wir:

- I. $\frac{l}{cs} = 787 \quad \Theta = 19,92 \text{ W},$ woraus $\Theta = 0,211 \frac{q^2}{s}$ R. find. $\Theta = 0,18 \frac{q^2}{s}$
 II. - = 1831 - = 21,97 - - = 0,496 - - - = 0,45 -
 III. - = 3723 - = 22,88 - - = 0,909 - - - = 0,88 -
 IV. - = 4456 - = 23,03 - - = 1,041 - - - = 1,02 -
 V. - = 22007 - = 23,66 - - = 2,411 - - - = 2,69 -

In der zweiten Reihe von Versuchen, Annalen, Bd. XXXXIII S. 47 bis 88, war die Anordnung der Apparate ein wenig anders. Hier waren W und Θ verknüpft durch die Gleichung:

$$W = (0,06952 + 0,007393 g Cls) \Theta \dots (1)$$

und da sich im Thermometer ein Platindraht von $l = 86'',2$ und $r = 0'',03964$ befand, so haben wir:

$$W = 0,0716 \Theta, \text{ woraus } \Theta = 13,96 \text{ W.}$$

Die Werthe von W genügen hier der Gleichung:

$$W = \frac{0,1984 \frac{l}{cs}}{18381 + \frac{l}{cs} + \frac{L}{CS}} \cdot \frac{q^2}{s}$$

und da:

$$\frac{l}{cs} = 17465,$$

so finden wir:

$$\Theta = \frac{48392}{35846 + \frac{L}{CS}} \cdot \frac{q^2}{s},$$

eine Gleichung, die alle von Hrn. Riefs, S. 71, gefundenen Werthe wieder giebt.

Der Coëfficient 0,1984 weicht ab von dem in der letzten Reihe von Versuchen gefundenen Werthe 0,1495. Zuvörderst kann dies davon herrühren, dass die Kugeln der kleinen Flasche (Maafßflasche) hier etwas weiter auseinanderstanden, als in der letzten Reihe; allein überdies waren die atmosphärischen Umstände nicht ganz die nämlichen in beiden Fällen. Offenbar müssen diese Umstände einen Einfluss auf die Schlagweite der Elek-

tricität in der Luft ausüben, und folglich auch auf den absoluten Werth der Elektricitätsmenge q , die man zur Einheit genommen hat.

Wünschenswerth wäre es, dass Hr. Rieß mit seinem vortrefflichen Apparat auch Versuche über die thermische Wirkung Volta'scher Ströme anstellte. Die zu lösende Aufgabe ist folgende: *Für ein gegebenes Volta'sches Element numerisch die Wärmemenge zu bestimmen, die sich auf der ganzen Länge der Kette in einer gegebenen Zeit entwickelt.* Die mir hier zu Gebote stehenden Mittel erlauben nicht, mich mit dieser Gattung von Untersuchungen zu beschäftigen; allein ich würde mich glücklich schätzen, die Aufmerksamkeit der Physiker auf diesen wichtigen Punkt hingelenkt zu haben. Die Lösung desselben scheint mir auf die meisten elektrischen Erscheinungen, so wie auf das Band, welches Wärme und Elektricität, diese beiden grossen Agentien der Natur, verknüpft, ein grosses Licht zu werfen.

V. Volta'sche Säule von großer elektro-chemischer Kraft; von Hrn. W. R. Grove.

(*Compt. rend. T. VIII p. 567.*)

Nachdem der berühmte Volta entdeckt, dass zwei Metalle und eine Flüssigkeit zu einer Elektricitäts-Entwicklung Anlass geben, bemerkte er auch, dass ein Metall und zwei Flüssigkeiten dasselbe bewirken. Humphry Davy, diese Thatsache verfolgend, construirte mehrere solcher Säulen, die er in seinen *Elements of chemistry* beschrieb. Bei allen diesen Säulen waren indes die Flüssigkeiten nur sehr unvollkommen von einander getrennt, und deshalb haben sie nicht zu recht nützlichen Resultaten geführt. Um die Flüssigkeit in der Arbeits-

zelle der Batterie, d. h. in der die Elektroden enthaltenden Zelle, von einander zu trennen, wandte Hr. Porret thierische Blase an. Hr. Becquerel bediente sich derselben in den erregenden Zellen, und dadurch gab er uns zuerst ein Mittel, einen constanten Strom zu erzeugen¹), indem er die gegenseitige Fällung der Meile verhinderte. Mit einer andern Form von Diaphragmen, d. h. mit angefeuchtetem Thon, bewirkte Herr Becquerel jene außerordentlichen, so allgemein bekannten und so wichtigen Krystallisationen. Auch Hr. Daniell hat durch Anwendung poröser Diaphragmen die Construction Volta'scher Batterien sehr verbessert.

Seit einiger Zeit bediene ich mich eines porösen Diaphragma als Mittel zum Studium der Volta'schen Ströme, und habe sie mit Erfolg zur Erklärung einer bisher nicht als elektrisch erkannten Erscheinung benutzt: ich meine die rasche Lösung des Goldes in Salpetersäure (Königswasser), eine Lösung, die in einer der beiden Säuren für sich nicht zu Stande kommt. Wie mir scheint lassen die folgenden Versuche keinen Zweifel an der elektrischen Natur des Phänomens übrig.

1) Auf dem Boden eines kleinen Glases kittete ich den Kopf einer Thonpfeife fest, und goss in diesen reine Salpetersäure, in das Glas aber Chlorwasserstoffssäure bis zu demselben Niveau. In die letzte Säure wurden zwei Goldblättchen zwei Stunden lang versenkt; nach dieser Zeit waren sie eben so glänzend, wie bei der Eintauchung. Nun wurde ein Golddraht so angebracht, dass er zugleich in die Salpetersäure tauchte und das eine der Goldblättchen am Ende berührte. Das berührte Goldblättchen wurde sogleich gelöst, das andere dagegen nicht angegriffen.

2) Jetzt wurde der Versuch in umgekehrtem Sinn

1) Vergleiche Annal. Bd. XXXXII S. 282 Anmerk., woraus zu erscheinen, dass es Hrn. Becquerel keineswegs gelang, Batterien von constanter Kraft darzustellen.

angestellt; allein ich stieß auf einige Schwierigkeiten, indem die Salpetersäure, wegen vorhandenen Salpeter-gases, alsbald das Gold angriff. Dennoch war das Resultat ziemlich befriedigend zu erweisen, daß der Contact auf das in dieser Säure befindliche Gold keine Wirkung ausübe, dagegen das Gold auf Seiten der Chlorwasserstoffsäure immer angegriffen werde.

3) Ich vollzog die Verbindung durch einen Platin-draht, statt des Golddrahtes: die Wirkung war dieselbe.

4) Das Aeussere der Pfeife ward fast auf ihrer ganzen Oberfläche mit einem Goldblatt bekleidet, und wie zuvor in die Chlorwasserstoffsäure ein Goldblatt gestellt. Nach vollzogener Verbindung mit der Salpetersäure löste sich dieses Goldblatt, während das die Pfeife bekleidende Goldblatt unangetastet blieb.

5) Ich färkte die Salpetersäure mit etwas Lackmus; nach der Schliefsung konnte ich an der Chlorwasserstoffsäure nicht die mindeste Färbung gewahren.

6) Ich bediente mich des salpetersauren Kupferoxyds statt der Salpetersäure; die Wirkung war ähnlich, allein das Gold löste sich langsamer, und ich sah keinen Niederschlag auf dem negativen Metall.

7) Ich tauchte in Chlorwasserstoffsäure zwei Goldblätter, jedes verbunden mit einem der Elemente einer Volta'schen Kette; die Säure ward zersetzt und das positive Blatt gelöst.

Alle diese Versuche zeigen, daß, sobald der elektrische Strom, welcher aus der Reaction der beiden Säuren auf einander durch die Blase hin entsteht ¹⁾), errichtet ist, die beiden Säuren zersetzt werden, daß der Wasserstoff der Salzsäure sich mit einem Theil des Wasserstoffs der Salpetersäure verbindet, und das Chlor das Gold angreift. Bei allen diesen Versuchen wurden die Ströme mit dem Galvanometer nachgewiesen, und in je-

1) Daß er nicht oder nicht hauptsächlich hieraus entsteht, erweisen die neusten Versuche von Fechner zur Genüge. P.

dem Fall stellte das angegriffene Gold die Zinkplatte einer gewöhnlichen Volta'schen Kette dar; die größte Ablenkung der Nadel wurde mit Platin, Gold und den beiden Säuren erhalten.

Beim Nachdenken über diese Wirkungen ist mir eingefallen, dass, da Gold, Platin und diese beiden Säuren einen so kräftigen elektrischen Strom erzeugen, um so mehr dieselbe Anordnung, bei Ersetzung des Goldes durch Zink, eine Combination, wirksamer als alle bisher bekannten, liefern müfste. Ich stellte diesen Gedanken sogleich auf die Probe, und erhielt in der That den vollständigsten Erfolg. Ein einziges kleines Paar, bestehend aus einer amalgamirten Zinkplatte von einem Zoll Länge und einem Viertelzoll Breite, und einem Platinzylinder von drei Viertelzoll Höhe, nebst einem Pfeifenkopf und einem kleinen Glase, bildeten eine Kette, die Wasser, gesäuert mit Schwefelsäure, leicht zersetzte. Bei dieser Kette ist die Wirkung constant, und kein Niederschlag zeigt sich auf dem einen oder andern Metall; sie bietet den Vortheil dar, die Wirkung der concentrirtesten Salpetersäure benutzen zu lassen.

Dieselbe Vorrichtung gebrauchte ich, indem ich die Salzsäure durch Aetzkali ersetzte, worauf ich durch den schönen Versuch von Hrn. Bequerel kam; die Wirkung war eben so stark. (Da man in diesem Fall die Oberfläche des Zinks nicht zu amalgamiren braucht, so würde ich diese Vorrichtung vorziehen, wenn nicht dabei der nicht zu beseitigende Uebelstand einträte, dass das salpetersaure Kali in den Poren der Thonwaare kry stallisierte und sie aufspaltete; so lange man also nicht eine neue Art von Diaphragma entdeckt, welche die Wirkung von concentrirten Säuren ertragen kann, muss man diese Combination aufgeben.) Ich lud nun den Apparat mit concentrirter Salpetersäure und mit 5- bis 6fachem Wasser verdünnter Schwefelsäure. Der Strom hatte fast dieselbe Intensität, wie mit concentrirter Salzsäure;

allein es ist dabei eine grofse Ersparniß, und nicht die mindeste Gefahr für das Platin. Die Salpetersäure muß indefs immer concentrirt seyn; denn sobald die Säure so viel Sauerstoff verloren hat, daß der Wasserstoff statt absorbirt zu werden, an der Platinfläche entweicht, sinkt die Wirkung und ist nicht mehr constant¹⁾.

Einen grofsen Vortheil wird es haben, sich einer Zelle mit poröser Scheidewand selbst in denjenigen Flüssigkeiten zu bedienen, in denen die zersetzenden Platten sich befinden. Hat man z. B. Sauerstoff nöthig, so muß die positive Elektrode in verdünnte Schwefelsäure gestellt werden, die negative dagegen in concentrirte Salpetersäure. Bedarf man Chlor, so ersetze man die Schwefelsäure durch Chlorwasserstoffsäure; will man Wasserstoff haben, so stelle man beide Elektroden in verdünnte Chlorwasserstoffsäure, nehme amalgamirtes Zink zur positiven Elektrode, u. s. w. Durch diese Mittel und mit einer kleinen Säule von der eben angegebenen Construction kann ein Reisender ein elektro-chemisches Laboratorium in der Tasche mit sich führen.

Ich verfertigte eine runde Säule von nur 4 Zoll im Durchmesser und 5 Viertelzoll in Höhe, bestehend aus 7 sehr kleinen Gläsern und 7 Pfeifenköpfen. Sie enthält in Allem 20 Quadratzoll Metallfläche, und giebt bei nahe 1 Kubikzoll Gas in 2 Minuten, wetteifert also mit gewöhnlichen Säulen von 50 bis 60 Platten²⁾.

1) Meine Ansichten über die Wirkung der Säulen aus vier Elementen habe ich in dem *Phil. Mag. Febr. 1839* ausgesprochen; sie sind durch diese Versuche vollständig bestätigt.

2) Das hängt aber sehr von der Leitfähigkeit oder Zersetzbarkeit der zu zerlegenden Substanz ab. Siehe Ann. Bd. XXXXVII S. 130.

P.

*VI. Ueber die Unfähigkeit des Wassers, ohne seine Zersetzung Volta'sche Ströme zu leiten;
von Hrn. W. R. Grove.*

(*Compt. rend. VIII, p. 802.*)

Von grösster Wichtigkeit für die elektro-chemische Theorie ist die Frage, ob die Elektrolyte ohne Zersetzung elektrische Ströme leiten können. Der sehr bekannte Versuch von Faraday hierüber ist nicht entscheidend, denn wenn Hrn. Becquerel's Erklärung des Phänomens der Polarisation ¹ der Elektroden als richtig angenommen wird, so beweist sie, dass selbst schwache Ströme Wasser zu zersetzen im Stande sind.

Gegen diese Erklärung ist der beachtenswerthesten Einwurf der: dass an den in verdünnte Säure (nur nicht Salpetersäure) tauchenden Platin-Elektroden der einfachen Kette, wie lange sie auch wirken mag, keine Gasblase erscheint. Werden indess die Elektroden, statt von Platin, von Kupfer genommen, so erfolgt die Zersetzung, obgleich Kupfer für sich nicht im Stande ist Wasser zu zersetzen, und die beiden Elektroden, als von gleichem Metall, dem ursprünglichen Strom nichts hinzufügen ¹), da die von ihnen erregten Ströme entge-

- 1) Wenn man die sogenannten Elektroden nicht von gleichem Metall mit einer der in der anderen Zelle befindlichen Platten nimmt, so hat man es *nicht mehr mit einer einfachen Kette zu thun*, und der Versuch ist also unrein. Befinden sich in einer Zelle Zink und Platin, und in der andern zwei Kupferplatten, wie bei Hrn. Grove, so hat man zwei Ketten, eine aus Zink und Kupfer, und die andere aus Kupfer und Platin; beide wirken im gleichen Sinn, und der Strom muss also, auch wenn der Uebergangswiderstand beim Kupfer nicht *kleiner* wäre als beim Platin, *stärker* seyn als im Fall die Elektroden aus Platin bestehen. Das Umgekehrte findet statt, wenn in einer Zelle Zink und Kupfer und in der andern zwei Platinplat-

gengesetzte Richtungen haben und sich folglich aufheben. Der einzige Unterschied ist der, dass hier die Gase nicht mehr beide in Gasform entwickelt zu werden brauchen. Es scheint also der schwache Strom eines einzigen Paares hinreichend zu seyn, um die Bestandtheile des Wassers zu trennen, nicht aber um diese Trennung unter Entwicklung der Bestandtheile in Gasform fortzusetzen, und neuen Portionen Platz zu machen. Wenn dem so ist, so muss die Zersetzung bald einhalten, und wenn die Leitung von der Zersetzung abhangt, muss die Leitung aufhören. Dies ist leicht durch Versuche zu erweisen¹).

Faraday bemerkte, dass, wenn bei seinem Versuch (*Exp. Res.* 1036. — Annalen, Bd. XXXV S. 235), die Platinplatten einige Zeit in Contact geblieben waren, und dann in eine Auflösung von Jodkalium gestellt wurden, sich dieses nicht sogleich zersetzte. Er schreibt dies, und mit Recht, dem Polarisationszustande der erregenden Platten zu; allein er hob das Uebel nicht, weil die Methode, einen constanten Strom hervorzubringen, ihm damals unbekannt war.

Ich habe Faraday's Versuch mit einigen Abände-

ten stehen. Es ist übrigens ganz richtig, dass man mit einer einfachen Kette Wasser zersetzen kann. Im Laufe einer anderen, schon in diesem Frühjahr unternommenen Arbeit construierte ich eine Kette aus Zink und Neusilber mit sogenannten Elektroden aus Neusilber. Alle vier Platten waren von gleicher Grösse (1 Zoll breit und etwa $2\frac{1}{2}$ Zoll hoch), und die beiden Gefäße, die sie aufnahmen, enthielten dieselbe verdünnte und von Salpetersäure freie Schwefelsäure. So wie die Kette geschlossen ward, bedeckte sich die negative Elektrode mit Wasserstoffgas, das auch eine ganze Zeit lang in Strömen von ihr aufstieg.

P.

- 1) Die Frage, warum es zur gesonderten Entwicklung der Bestandtheile in Gasform einer grösseren Intensität bedürfe als zur Trennung derselben, ist sehr verwickelt; für jetzt begnüge ich mich die That-sache anzugeben, die durch eine Masse von Versuchen festgestellt werden kann.

rungen wiederholt. Das von mir angewandte Plattenpaar, Zink und Kupfer, war, um einen constanten Strom zu erhalten, durch ein poröses Diaphragma getrennt, und mit verdünnter Schwefelsäure und Kupfervitriollösung geladen. Um die Verdampfung in der Arbeitszelle zu verhindern, waren die Enden der Röhre, welche die Platinplatten enthielt, hermetisch versiegelt.

Nun wurde Jodkalium dem constanten und durch das Wasser der Röhre gehenden Strom dieser Metalle ausgesetzt; es wurde zerlegt, aber schwach; ich nahm es fort und brachte die Platinspitzen auf einige Minuten in Berührung.

Wieder hingestellt, ward das Jodkalium etwa eine Minute lang nicht zersetzt; dann trat eine sehr schwache Zersetzung ein, die anhielt. Als ich diesen letzten Versuch, statt des Jodkaliums, mit einem Galvanometer mit kurzem Draht anstellte, konnte ich keine Ablenkung wahrnehmen, wiewohl das Instrument äußerst empfindlich war. Allein mit einem Galvanometer von Gourjon mit langem Draht erhielt ich eine Ablenkung von ungefähr 8° . Als ich die Quecksilbernäpfe des Galvanometers einige Minuten lang durch einen amalgamirten Kupferdraht mit einander verband, und darauf diesen Draht fortnahm, konnte der Strom den Draht des Instruments durchlaufen. Statt einer plötzlichen Ablenkung, wie in den gewöhnlichen Fällen, zeigte sich in den ersten zwei Secunden keine Wirkung auf die Nadel; dann begann sie langsam abzuweichen, und fuhr fort, bis sie 8° erreicht hatte, wo sie endlich stehen blieb. Wenn die Röhre, welche die Elektroden enthielt, rasch umgekehrt wurde, waren Zersetzung und Ablenkung außerordentlich, und selbst die polarisirten Elektroden gaben eine augenblickliche Ablenkung von 85° .

Diese Versuche bestätigen vollständig die oben erwähnten Ideen. Wenn nämlich die Schließung lange genug dauerte, damit die im Jodkalium befindlichen Elektroden sich auf dem größten Theil ihrer Oberfläche mit

den fortgeführten Bestandtheilen bekleiden konnten, so hört der Strom auf. Dieser Stillstand bewirkt eine Reaction der Elemente; dadurch werden die Elektroden depolarisirt, und bei einem gewissen Punkt erlangt der ursprüngliche Strom wieder seine Kraft; er geht durch, auf's Neue Wasser und Jodkalium zersetzend, und die Elektroden wieder polarisirend; so tritt eine Art intermittirende Wirkung ein, welche indefs allen Anschein einer continuirlichen Zersetzung hat. Mit dem Galvanometer mit kurzem Draht findet nur eine geringe Unterbrechung und folglich keine scheinbare Ablenkung statt; allein mit einem Galvanometer von großer Empfindlichkeit, gewahrt man einige Wirkung, weil der lange Draht dem Strom einen ähnlichen Widerstand wie das Jodkalium entgegenstellt.

Die vollkommene Unbeweglichkeit der Nadel zu Anfang und die schwache Ablenkung in Folge darauf scheinen mir, bei diesem Versuch, wenn man die Empfindlichkeit des Instruments bedenkt, entscheidend zu beweisen, daß im Wasser keine Leitung ohne Zersetzung stattfinden kann¹⁾.

Folgende Versuche geben eine fernere Stütze für diese Betrachtungen.

Man weifs durch Hrn. Becquerel, daß wenn eine Platinplatte in Salpetersäure gestellt wird, und eine andere in Aetzkalilösung, die von der Säure durch eine poröse Scheidewand getrennt ist, beim Schließen sogleich ein bedeutender elektrischer Strom eintritt, wobei das Alkali die negative, die Säure die positive Elektricität annimmt. Dennoch giebt dieselbe Vorrichtung nur ei-

1) Die obigen Beobachtungen und Versuche gelten nur für Wasser; einigermaßen sind sie indefs auf alle Elektrolyten anwendbar, bei denen Wasser das Lösemittel ist. — (Von geschmolzenen Substanzen, die den Strom leiten, ohne zersetzt zu werden, hat Faraday indefs noch neuerlich (Ann. Bd. XXXXVII S. 46) in dem Fluorblei ein neues Beispiel kennen gelehrt. P.)

nen sehr schwachen Strom, wenn man, statt Salpetersäure, Schwefelsäure oder Salzsäure anwendet.

Die obigen Betrachtungen liefsen mich glauben, dass die bei diesen letzteren Versuchen durch Einwirkung der Säure auf das Alkali erregte Elektricität nicht ohne Entwicklung der beiden Bestandtheile in Gasform geleitet werden könne, dass also, wenn man, statt der Platinplatten, Platten von einem oxydirbaren Metall¹⁾ anwendete, ein starker Strom erzeugt werden würde. Ich habe sie mit diesen vertauscht, und die Resultate waren überraschend; es trat nicht blos ein Strom ein, sondern ein so starker, dass er fast dem einer gewöhnlichen Kette von Zink und Platin gleich kam.

Ich versuchte die drei folgenden Metalle: Eisen, Kupfer und Zink. Als zwei Platten desselben Metalls respective in Schwefelsäure und Aetzkalilösung oder Salzsäure und Aetzkalilösung getaucht wurden, entstand ein recht ausgezeichneter und constanter Strom; aber ein weit stärkerer mit Zink als mit den beiden andern Metallen, und die Stärke nahm zu, wenn die Schwefelsäure zur Hälfte mit Wasser verdünnt war.

Am merkwürdigsten aber ist, dass die Zinkplatte, welche in der Säure ist, obwohl sie chemisch weit stärker angegriffen wird, als die im Alkali, immer positive Elektricität annimmt, d. h. das Kupfer in einer gewöhnlichen Volta'schen Kette vertritt.

Aehnliche Erscheinungen zeigen sich bei der Salpetersäure; in dieser Säure nehmen passives Eisen, actives Eisen, Zink und Kupfer immer die positive Elektricität an, in Bezug auf dieselben Metalle in Kali oder in Schwefel- und Salzsäure.

Ich beschäftige mich mit verschiedenen Versuchen

1) Vielleicht sollte ich hier erwähnen, dass bereits H. Davy diesen Versuch angestellt; allein er leitete den Strom von der chemischen Wirkung des Alkalies auf das Metall her, welche er für stärker hielt als die auf das Alkali.

dieser Art zum Behufe der Verbesserung der Volta'schen Säulen. Bis jetzt habe ich keine bessere Combination gefunden, als die, welche ich die Ehre hatte, der Academie am 15. April vorzulegen ¹⁾), ausgenommen, dass man darin Kochsalzlösung statt der verdünnten Säure mit Vortheil anwenden kann.

*VII. Ueber die Unwirksamkeit verdünnter Säuren auf amalgamirtes Zink;
von Hrn. W. R. Groote.*

(*Compt. rend. T. VIII p. 1023.*)

Bekanntlich wird käufliches Zink von verdünnter Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Chlorwasserstoffsäure stark angegriffen, amalgamirtes Zink unter gleichen Umständen aber nicht. Verbindet man dagegen das amalgamirte Zink mit einem andern in dieselbe Säure tauchenden Metall, so entwickelt dieses Ströme von Gas, während das Zink sich langsam löst.

Hr. De la Rive hat gezeigt, dass reines (destilliertes *P.*) Zink in verdünnten Säuren weniger Wasserstoff entwickelt als käufliches Zink; und daraus folgert er, die Gasentwicklung bei letzterem röhre daher, dass, weil es immer mit fremden Metallen legirt sey, eine Unzahl kleiner Volta'scher Ströme entstehen, vermöge deren das negative Metall eines jeden Paars Wasserstoff entwickle und das positive sich oxydire ²⁾). Diese Erklärung findet keine Anwendung auf das amalgamirte

1) Die im vorhergehenden Aufsatze beschriebene.

P.

2) *Bibl. univ.* 1830. (*Annal. Bd. XIX S. 221.*)

Zink; denn, wie auch Herr Becquerel bemerkt¹⁾), „warum wirkt das Quecksilber nicht eben so, da es doch bei seiner Berührung mit Zink und gesäuertem Wasser gleichfalls eine Volta'sche Kette bildet?“

Ein Zufall hat mich auf Versuche geführt, die, glaube ich, eine genügende Antwort auf diese Frage geben. Folgendes ist dieser Umstand, der übrigens wahrscheinlich von mehren Physikern beobachtet worden ist.

Bei Zersetzung von gesäuertem Wasser mittelst einer Volta'schen Säule hatte ich zufällig einige Tropfen Quecksilber auf dem Boden des, die *Platin*-Elektroden enthaltenden Gefäßes liegen lassen. Ich bemerkte, dass, wenn die negative Elektrode das Quecksilber berührte, sie immer amalgamiert ward. Anfangs schrieb ich dies der Reduction einer dünnen Schicht von Quecksilberoxyd durch das freiwerdende Wasserstoffgas zu; als ich indes die so amalgamierte negative Elektrode mit der positiven Elektrode berührte, wurde auch diese letztere amalgamiert. Endlich fand ich, dass das Quecksilber, welches in gesäuertem Wasser als negative Elektrode eines Volta'schen Apparats gedient hatte, die Eigenschaft besaß, Platin und Eisen zu amalgamiren, und dass Platten von Platin, Eisen und Stahl, welche als negative Elektroden gedient hatten, sich durch bloße Berührung mit reinem Quecksilber amalgamiren ließen.

Nach mehreren Versuchen fand ich, dass diese Erscheinung von der Reduction eines Alkali's herrührte, und da ich mich der von Sir Humphry Davy beobachteten Thatsache erinnerte, dass Quecksilber, welches sehr geringe Spuren von Kalium, Natrium etc. enthält, äußerst elektro-positiv ist, so fiel ich auf den Gedanken, die Unangreifbarkeit des amalgamierten Zinks möchte das Resultat einer Polarisation seyn, welche von den übrigen Fällen von Polarisation darin abweiche, dass das fortgeführte Element, statt auf das negative Metall nie-

1) Dessen *Traité de l'électricité*, Vol. V p. 8.

dergeschlagen zu werden, mit diesem in Verbindung trete, und dadurch dasselbe dermaßen positiv mache, daß der Strom vernichtet werde, während er in den übrigen Fällen bloß an Intensität verliert. Um diese Muthmaßung zu bewahrheiten, stellte ich folgende Versuche an:

1) Ich amalgamirte eine Kupferplatte zur Hälfte, und tauchte sie nebst einer amalgamirten Zinkplatte in Wasser, welches ein Siebtel Schwefelsäure oder Phosphorsäure enthielt. Bei Vollziehung des Contacts entwickelten sich Ströme von Gas an dem nicht amalgamirten Theil des Kupfers, dagegen nur einzelne Blasen an dem amalgamirten Theil.

2) Ich brachte einen grossen Quecksilbertropfen in ein Gefäß mit gesäuertem Wasser, und setzte ihn durch einen, auf seiner ganzen Oberfläche amalgamirten Kupferdraht mit einem Galvanometer in Verbindung. In dasselbe Gefäß tauchte ich eine amalgamirte Zinkplatte. Im Augenblick, wo ich diese mit dem andern Ende des Galvanometers verband, entstand ein kräftiger Strom, der indes sogleich abnahm und nach einigen Minuten ganz verschwand; es entwickelte sich fast kein Gas, aber wie wenig sich auch entwickelte, so erschien eben so viel am Zink als am Quecksilber.

3) Als statt des Quecksilbertropfens eine gut amalgamirte Platinplatte genommen ward, war nach einigen Minuten der Schließung der Strom Null oder äußerst schwach geworden, und wenn ich dann das Zink durch eine nicht amalgamirte Platinplatte ersetzte, so entwickelte sich an letzterer das Gas in Strömen, und die Nadel zeigte einen starken Strom in entgegengesetzter Richtung mit dem ersten an.

4) Bei gleicher Anordnung, wie bei dem zweiten Versuch, ersetzte ich das gesäuerte Wasser durch eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer: der Strom war stark und beständig, und das Quecksilber amalgamirte sich mit dem reducirten Kupfer.

Aus diesen Versuchen ersieht man, dass, obgleich reines Quecksilber nicht als positives Metall auftreten kann, es dennoch auch nicht in mehren Fällen als negatives Metall einer Volta'schen Kette zu wirken vermag, und zwar wegen seiner Eigenschaft sich mit den positiven Elementen der Elektrolyten zu verbinden, welche es in demselben Grade positiv machen, als das Metall mit welchem es gepaart ist. Wenn aber, wie beim vierten Versuch, das elektro-positive Element des Elektrolyten von solcher Art ist, dass es, in seiner Verbindung mit dem Quecksilber, dieses stark positiv macht, so wird der Strom nicht gehemmt.

Die Anwendung dieser Resultate auf das amalgamierte Zink ist augenfällig. Alle kleinen negativen Elemente sind amalgamirt, also eben so positiv als das Zink; es bedarf daher der Gegenwart eines anderen Metalls, um die Kette zu schliessen. Die Thatsache, dass amalgamirtes Zink positiv ist gegen gewöhnliches Zink, dass es Kupfer aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd fällt, so wie mehre andere Anomalien sind durch diese Versuche erklärt.

In den gewöhnlichen Fällen ist diese Polarisation des Quecksilbers unter dem Einfluss eines Stroms ein zusammengesetztes Phänomen, weil dabei Wasserstoff, Zink und alkalische Basen¹⁾ zum negativen Metall geführt werden. Ich war begierig zu sehen, ob der Wasserstoff allein im Stande sey, sich in kleiner Menge mit dem Quecksilber zu verbinden und ihm diese Eigenschaften zu ertheilen.

Da es Humphry Davy mit seinen sehr kostbaren und vollkommenen Apparaten kaum gelang, das Wasser von den darin enthaltenen Alkalien zu befreien, so glaubte ich, dass es, wenn ich mich der Verwandtschaft der Ba-

1) Die Vernichtung des Stroms ist bei Schwefel- und Phosphorsäure vollständiger als bei Chlorwasserstoffsäure; möglich dass der Schwefel oder Phosphor diesen Effect unterstützen.

sen zum Quecksilber bediente, mir gelingen würde, das-selbe zu reinigen. Zu diesem Behufe elektrolysirte ich fünf Tage lang destillirtes Wasser, das mit Schwefel-säure angesäuert war und sich in einem Gefäß von Wachs befand. Die negative Elektrode, aus amalgamirtem Ku-pfer bestehend, tauchte in eine Unze Quecksilber. Nach Verlauf dieser Zeit ersetzte ich dieses Quecksilber durch eine neue Portion desselben Metalls, und nach zweistün-diger Elektrolysation schloß ich es mit dem so gerei-nigten Wasser in ein Rohr ein. Das Quecksilber ent-wickelte eine geringe Menge Wasserstoff; allein wie-wohl es unmöglich war mit den gewöhnlichen Reagen-zien die Gegenwart von Alkali zu entdecken, so konnte man doch vermuthen, daß so viel davon zugegen sey, um durch seine Reaction auf Wasser diesen Effect her-vorzu bringen. Da alle diese Versuche derselben Art von Einwurf ausgesetzt sind, so suchte ich andere Mittel auf, um zu bestimmen, welche Rolle der Wasser-stoff spielle. Ich wiederholte z. B. den zweiten Versuch mit der Abänderung, das Gefäß mit Zink und Queck-silber bis unter den Siedpunkt zu erhitzen; das Galva-nometer gab dann eine Ablenkung von 60° und der Strom war ziemlich constant. Ich brachte eine Platin-platte in eine Glocke voll Wasserstoffgas und tauchte sie darauf in Quecksilber; wenn das Platin oder Queck-silber benäfst waren, so zeigte sich eine Neigung zur Amalgamation, niemals aber, wenn sie völlig trocken wa-ren. Ich habe mehre andere Versuche angestellt, die ich, aus Furcht zu lang zu werden, hier nicht anführen will. Die Gesammtheit derselben läßt mich glauben, daß das Quecksilber unter dem Einfluß eines Volta'schen Stroms ein wenig Wasserstoff zu absorbiren vermag, wel-ches indels entweicht, so wie man die Kette öffnet. Diese temporäre Verbindung von Wasserstoff mit Quecksilber wirft einiges Licht auf die Rotation des Quecksilbers unter Einwirkung eines Volta'schen Stroms. Die Theil-

chen des gewasserstofften Quecksilbers werden abgestossen, bis sie außerhalb des Stroms sind, wo sie ihren Wasserstoff entweichen lassen, und so fort. Bei der Elektrolysation mit einer Masse Quecksilber als negative Elektrode sieht man allen Wasserstoff sich an der von der positiven Elektrode entferntesten Seite entwickeln.

Um zu sehen, ob die Eigenschaft sich so vollständig zu polarisiren dem Quecksilber alleinig eigen oder allen Metallen im Zustand der Schmelzung gemein sey, leitete ich in den Draht eines Multiplicators, in entgegengesetzten Richtungen, zwei Ströme, den einer Kette von Zink und geschmolzener D'Arcet's-Legirung, und den einer Kette von Zink und Quecksilber, erhitzt bis zu derselben Temperatur. Der Strom der ersteren war der stärkere, und hielt die Nadel beständig auf 85°. Mit anderen Metallen konnte ich, wegen der Unmöglichkeit, sie ohne Verflüchtigung der Flüssigkeiten zu schmelzen, den Versuch nicht wiederholen.

VIII. *Wirkung der verdünnten Schwefelsäure auf destillirtes Zink in isolirenden und nicht isolirenden Gefäßen;*

von M. A. F. Van der Vliet.

(*Bullet. d. scienc. physiq. et nat. en Néerlande, 1838, p. 7.*)

Zur Auffindung der Ursachen, welche auf die Grösse der Wirkung eines aus zwei Metallen und einer Säure bestehenden Volta'schen Apparats von Einfluss sind, ist es wichtig zu studiren, was vorgeht, wenn ein einziges Metall, namentlich Zink, in eine Säure getaucht ist. Bekannt ist schon, dass diese Wirkung durch die chemische Reinheit des Metalls, so wie durch mehre Umstände abgeändert wird. Unter diesen ist eine, über die man

noch keine Versuche gemacht hat, nämlich die Gestalt der Metallmasse und das Verhältniss der Oberfläche zur Masse.

Um den Einfluss der Gestalt und der Oberfläche zu studiren, nahm Hr. v. d. V. ein Glasgefäß mit einem darin umgekehrten Trichter, der einen Hahn hatte und sich in einem oben geschlossenen, sorgfältig graduirten Rohre endigte. Er füllte das Gefäß mit 2,5 Lit. Flüssigkeit, die 150 Grm. Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. enthielt. In diese Flüssigkeit tauchte er folgweise drei Massen destillirten Zinks, an Gestalt, die eine ein Parallelepipedum, die zweite ein Würfel, und die dritte eine Kugel.

Das Parallelepipedum war 40 Mm. lang, 9 Mm. breit, 7 Mm. hoch und wog 18,966 Grm.; seine wirksame Oberfläche betrug also 1406 Quadratmillimeter.

Der Würfel hielt 13 Mm. in Seite; seine Oberfläche war also 1014 Quadratmillimeter.

Die Kugel hatte einen Halbmesser von 9 Mm. und eine Oberfläche von 1017 Quadratmillimeter.

Die Oberflächen waren glatt gefeilt.

Nachdem er eine dieser Zinkmassen in die Flüssigkeit getaucht hatte, zeichnete er von 5 zu 5 Minuten die in der graduirten Röhre angesammelte Gasmenge auf und setzte den Versuch eine Stunde lang fort. Alsdann nahm er das Zink aus dem Apparat und wog es wieder; die Gewichtsverringerung gab die Zinkmenge, welche sich während einer Stunde gelöst hatte. Nach einigen Tagen brachte er dieselbe Masse, deren Oberfläche schon von der Säure angegriffen worden, und daher nicht mehr so eben wie zuvor war, wieder in die Flüssigkeit, zeichnete abermals eine Stunde lang von 5 zu 5 Minuten die entwickelte Wasserstoffmenge auf, und bestimmte den Gewichtsverlust der Metallmasse. Auf gleiche Weise verfuhr er mit derselben Flüssigkeit und derselben Masse nach Pausen von einem oder mehren Tagen.

Die so angestellten Versuche gaben folgende Resultate :

Auf das Parallelepiped war die Wirkung der Säure in den ersten 10 Minuten des ersten Versuchs fast Null; in den dritten 5' betrug die Gasentwicklung 0,1 Cub. Centm., und sie stieg allmälig bis in den letzten 5' auf 1,5 C.C. Nach 9 tägiger Ruhe begann die Wirkung auf die weniger ebene Oberfläche schon in den zweiten 5', und stieg bis 1,7 C.C. Eben so verhielt es sich beim dritten Versuch mit derselben Masse, und bei den folgenden, ausgenommen, dass die Wirkung der Säure sich schon zu Anfange zeigte, und die entwickelte Gasmenge in den 5 letzten Minuten jeder Stunde bis auf 13 und 15 C.C. stieg. Ein Tag Ruhe reichte indefs hin, dass das Parallelepiped, bei einem neuen Versuch, wieder anfing, in den ersten 5 Minuten nur 0,6 C.C. zu geben.

Der Würfel zeigte unter denselben Umständen schon gleich nach seiner Eintauchung eine merkliche Wirkung, und diese Wirkung war beträchtlich stärker als die des Parallelepiped. Beim ersten Versuch gab er in den letzten 5 Min. der Stunde 30 C.C., im Ganzen 238 C.C., während das Parallelepiped höchstens 90 C.C. in der Stunde geliefert hatte. Auch wurde diese Menge nicht merklich bei den späteren Versuchen vermehrt, war aber bald kleiner, bald grösser, von 105 bis 273 C.C. schwankend, und die zu Anfange eines jeden neuen Versuchs immer schwache Wirkung war schon oft nach 10 bis 25 Minuten der Eintauchung auf ihrem Maximum.

Die Kugel ward von der Säure so langsam angegriffen, dass sich nach einer vollen Stunde nur 0,2 C.C. Gas entwickelten. Bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs, nach einigen Tagen der Ruhe, blieb die Wirkung gleich schwach, und es bedurfte einer mehrstündigen Fortsetzung eines und desselben Versuchs, um eine beträchtliche Menge zu entwickeln; in der 4ten Stunde

betrug diese nur 10 C.C. von da ab war sie fortwährend im Steigen, so dass die

5te Stunde gab 51,5 C.C.

6te - - - 158,5 - -

7te - - - 318,0 - -

Die drei Gestalten von Zinkmassen, die zum Versuch genommen wurden, waren nicht bloß durch Geschwindigkeit und Grösse der Wirkung verschieden, sondern auch durch die Art, wie die Säure ihre Wirkung auf das Metall ausübte.

Der Würfel ward auf seiner ganzen Oberfläche angegriffen, ausgenommen bloß an den Berührungs punkten mit dem Boden des Glases, wo eine zwischen dem Glase und Metall hängen gebliebene Blase Wasserstoff bald die Wirkung der Flüssigkeit hemmte. Das Parallelepiped dagegen gab nur zwei Ströme Wasserstoff von den kleineren Seitenflächen aus; die grösseren Seitenflächen erzeugten nur wenig Gas. Diese Art von Polarität in der chemischen Wirkung erhielt sich bei jeder Wiederholung des Versuchs, und das erklärt, weshalb das Parallelepiped, obwohl an Oberfläche dem Würfel weit überlegen, doch weniger Wasserstoff in gleicher Zeit lieferte als dieser. Die Lage des Parallelepipseds in der Flüssigkeit hatte übrigens keinen Einfluss auf die Wahl der angegriffenen und nicht angegriffenen Flächen. Begierig diese sonderbare Thatsache aufzuhellen, wiederholte Hr. v. d. V. den Versuch mit einem grösseren Parallelepiped, welches 80 Mm. lang, 5 Mm. breit und 5 Mm. hoch war, folglich 1650 Quadratmillimeter Oberfläche hatte, und 15,350 Grm. wog.; dies Mal aber fand keine Polarität in der Wirkung der Säure statt. Das Parallelepiped ward auf allen seinen Seiten gleich stark angegriffen, und lieferte 534 Millim. Wasserstoff in einer Stunde.

Was den Einfluss des Zustands der Oberfläche betrifft, so fand er, bei Wiederholung des Versuchs mit

einem Parallelepiped und einer Kugel, deren Oberfläche nicht glatt gefeilt worden, daß die Wirkung vom Anfang an stärker war, übrigens aber demselben Gesetze folgte.

Eine zweite Reihe von Versuchen hatte zum Zweck, den etwanigen Einfluß der Materie des Gefäßes auf die Größe der Wirkung zu ermitteln, wenn statt des isolierenden Glasgefäßes eins von Kupfer genommen wurde, so daß zugleich eine Volta'sche und eine chemische Wirkung stattfinden müßte. Der Apparat und die Art des Experimentirens waren die nämlichen, nur daß dem Wasser, da bei 6 Proc. Schwefelsäure die Wasserstoffentwicklung noch zu rasch war, bloß 2 Proc. dieser Säure zugesetzt wurden. Die Eintauchung des Zinks in die Flüssigkeit geschah auf die Weise, daß bald die beiden Metalle sich berührten und eine geschlossene Kette bildeten, bald das Zink nur aufgehängt war und eine offene Kette bildete, bald der Apparat durch Einsetzung in ein Glasgefäß ganz isolirt war, bald endlich mit dem Boden in Verbindung stand.

Die Resultate dieser zweiten Reihe wichen von denen der ersten in mancher Beziehung ab, hauptsächlich darin :

Die schon in den ersten Minuten merkliche Wirkung wuchs mit der Dauer des Versuchs eine gewisse Zeit, die von 20 bis 60 Minuten schwankte, worauf sie den Rest der Stunde still stehen blieb. Bei Wiederholung des Versuchs, nach einer Pause von einem oder mehreren Tagen, war die Wirkung in den ersten Minuten immer ziemlich schwach, vor allem wenn die beiden Metalle sich nicht berührten. Die Isolirung des ganzen Apparats hatte keine merkbare Wirkung; nach einer halbstündigen Wirkung war die Gas-Entwicklung beinahe dieselbe, es mochten die Metalle des Apparats ganz isolirt seyn, oder gar keine Isolation stattfinden.

Die Wasserstoff-Entwicklung war weit reichlicher

als im Glasgefäß. Das Parallelepiped hatte seine Polarität verloren und alle Seiten waren gleich stark angegriffen; auch waren die durch Einwirkung der Flüssigkeit auf das Parallelepiped, den Würfel und die Kugel entwickelten Gasmengen genau den gesamten Oberflächen dieser drei Massen proportional, so dass der Würfel und die Kugel, deren Oberflächen gleich waren, gleiche Gasmassen lieferten, und in gleichen Zeiten gleich viel Zink verloren, so dass hier der Einfluss der Gestalt gänzlich verschwand.

Während aller dieser Versuche schwankte die Temperatur der Flüssigkeit nur von 14° bis 20° C.

IX. Ueber Hrn. V. de Heer's Bearbeitung meiner Wärmeuntersuchungen an der elektrischen Batterie; von P. Rießs.

Hr. Vorsselman de Heer hat (Seite 292 folg.) die beiden Constanten der Formel, die ich für die Erwärmung des Schließungsdrähtes der elektrischen Batterie aufgestellt habe, aus meinen Versuchen bestimmt und das Anschließen der Formel an die einzelnen Beobachtungen aufgezeigt. Dass derselbe bei der Rechnung die von mir angewandten Bezeichnungen mit anderen vertauscht hat, und zwar mit solchen, die ich absichtlich vermieden habe, würde mich zu keiner Bemerkung veranlassen, wenn diese Änderung nicht zu einer neuen Interpretation meiner Versuche geführt hätte. Gegen diese Interpretation aber muss ich mich durchaus verwahren; sie ist nur möglich durch einen Schluss, zu dem meine Versuche nicht berechtigen. — Es sey mir erlaubt, die Gründe für diese Behauptung durch eine Kritik der Arbeit des Hrn. V. de Heer zu geben, wobei ich mich der dort gebrauchten Zei-

Zeichen bedienen will, welche die bei Berechnung der galvanischen Erscheinungen üblichen sind.

Man denke sich den constant bleibenden Schließungsdräht der elektrischen Batterie aus beliebigen Drähten zusammengesetzt, und verlängere denselben durch einen einzigen aber beliebig veränderlichen Draht. Von dem zugesetzten Drahte sey die Länge L , der Querschnitt S , die Leitungsfähigkeit der Materie C . Die Buchstaben l , s , c mögen dieselbe Bedeutung haben in Bezug auf eine beliebige continuirliche Stelle des ganzen Bogens, deren Erwärmung durch die elektrische Entladung berechnet werden soll. Nach der von mir gegebenen Formel ist die Wärmemenge W , die in dieser Stelle frei wird:

$$W = \frac{al}{cs} \left(\frac{1}{1 + \frac{bL}{CS}} \right) \frac{q^2}{s_i},$$

wo a und b zwei empirisch zu bestimmende Constanten bezeichnen, q die angewandte Elektricitätsmenge und $\frac{q}{s_i}$ die Dichtigkeit derselben bedeutet. Diesen Ausdruck kann man auch so schreiben:

$$W = \frac{a' \frac{l}{cs}}{1 + \frac{bL}{CS}} \cdot \frac{q^2}{s_i} \dots \dots \dots (1)$$

Dividiren wir nun die rechte Seite im Zähler und Nenner durch b , so erhalten wir, wenn a' eine neue Constante bezeichnet:

$$W = \frac{a' \frac{l}{cs}}{\frac{L}{b} + \frac{CS}{b}} \cdot \frac{q^2}{s_i} \dots \dots \dots (2)$$

wodurch die Glieder des Nenners gewissen, bei Berechnung der Wirkung der galvanischen Kette vorkommenden Ausdrücken gleich geworden sind. Ich habe diese Änderung der Formel in meinen Abhandlungen nicht

vorgenommen, und ausdrücklich bemerkt, dass ich es aus Gründen unterlassen. Mit dieser Form der Gleichung ist nun die von Hrn. Vorsselman de Heer gegebene:

$$W = \frac{f \frac{l}{cs}}{g + \frac{l}{cs} + \frac{L}{Cs}} \cdot \frac{q^2}{s_i}$$

vollkommen identisch, indem f und g wieder zwei durch Versuche zu bestimmende Constanten bezeichnen. Die Constante $\frac{1}{b}$ ist hier in zwei Theile getheilt, wie dies immer erlaubt und in der Rechnung zuweilen bequem ist. Doch kann nebenbei bemerkt werden, dass es nicht räthlich ist, diese Theilung in der allgemeinen Formel anzudeuten, da hierdurch die Formel an Uebersichtlichkeit verliert und sogar zu Irrungen verleiten kann. Es lässt sich z. B. leicht eine Art der Wärmeuntersuchung anstellen, bei welcher $\frac{l}{cs}$ im Zähler der letzten Formel

variabel und gleichzeitig im Nenner constant genommen werden müfste. Ein solcher Fall kommt indefs bei den Versuchen nicht vor, zu deren Berechnung die Gleichung eigens bestimmt ist. Hr. de Heer hat sich die nicht geringe Mühe genommen, die Gültigkeit der veränderten Formel aufzuzeigen, indem er die Constanten bestimmt und nach ihr die Versuche berechnet, wodurch ich eine erfreuliche Controle meiner Rechnungen gewonnen habe. Im Uebrigen hätte sich freilich nicht zweifeln lassen, dass wenn der Bruch (1) richtig abgeleitet ist, derselbe auch noch richtig bleiben werde, nachdem er im Zähler und Nenner durch eine und dieselbe Grösse dividirt worden ist. Wenn Hr. de Heer die Abweichung, die bei dem Zinn zwischen Berechnung und Beobachtung stattfindet, der Unreinheit des angewandten Metalles zuschreibt, so stimme ich hierin mit ihm überein.

Eben so ist es ganz richtig, dass in meiner dritten Abhandlung eine etwas verschiedene Elektricitätsmenige zur Einheit angenommen ist, als in der zweiten geschehen. In der zweiten Abhandlung habe ich nämlich, wie auch seines Orts angegeben ist, eine Entladung der Maafsflasche durch 1 Linie Entfernung, in der dritten hingegen zwei Entladungen durch $\frac{1}{2}$ Linie als Einheit angenommen, welches wegen des Residuum der Maafsflasche nicht ganz gleichbedeutend ist. Dass die Constanten, die aus der dritten Abhandlung abgeleitet worden, den Versuchen der ersten Abhandlung ziemlich gut genügen, ist zufällig, da bei der letzteren Thermometer und Schließungsbogen noch von unvollkommener Einrichtung waren.

Wir kommen nun zu den theoretischen Folgerungen des Hrn. de Heer, wobei der Leser die oben mit (1) und (2) bezeichneten Ausdrücke vor Augen haben möge. Ich habe dem Nenner $1 + \frac{bL}{CS}$ in der Gleichung

(1) die Bedeutung gegeben, dass er die Zeit der Entladung ausdrücke, wie diese durch den ganzen Schließungsbogen, den abgemessenen veränderlichen Theil sowohl, als den unbekannten constanten Theil desselben, bestimmt wird. Das zweite Glied $\frac{bL}{CS}$ bezeichnet demnach die Verzögerung der Entladung durch den veränderlichen Draht,

und die Constante b die Verzögerung durch ein Drahtstück, das bei der Abmessung desselben als Einheit angenommen wurde, z. B. also die Verzögerung durch einen Platindraht von 1 Linie Länge und 1 Quadratlinie Querschnitt. Man kann hiernach leicht bestimmen, wie lang dieser Draht seyn müfste, um die Verzögerung 1 hervorzubringen, die der constante Theil des Schließungsbogens äusert. Es ist diese Länge (offenbar gleich $\frac{1}{b}$) eine Grösse, die man bei der galvanischen Kette die re-

ducirte Länge des constanten Theils des Apparats zu nennen pflegt. Ich habe diese reducirete Länge nicht gebraucht, sondern die Verzögerung durch den constanten Theil des Schließungsbogens der Einheit gleich gesetzt, weil ich die Aufmerksamkeit nicht auf Theile des Apparats leiten wollte, über deren Erwärmung mir nichts bekannt war. Hr. de Heer hat, wie wir in der Gleichung (2) sehen, die reducirete Länge in die Formel eingeführt, und er nennt den so modifizirten Nenner

$$\frac{1}{b} + \frac{L}{CS}$$

Widerstand des ganzen Schließungsbogens. Es erscheint zuvörderst ziemlich gleichgültig, ob wir Verzögerung oder Widerstand sagen, und ob wir Werthe von b oder Werthe von $\frac{1}{b}$ mit einander vergleichen wollen. Hr. de Heer geht aber weiter. Er wendet die Formel an zur Berechnung der Wärme, die nach seiner Meinung in dem constanten Theil des Schließungsbogens frei wird, und stellt hiernach den Satz auf, dass eine gegebene Menge Elektricität von bestimmter Dichtigkeit in dem ganzen Schließungsbogen eine bestimmte Wärmemenge errege, unabhängig von der Natur des Schließungsbogens. Es wird sodann numerisch die Wärmemenge angegeben, die von der Elektricitätsmenge, die ich zur Einheit angenommen, bei der Entladung frei gemacht wird. Diese Sätze würden gewiss von grossem Interesse seyn, wenn sie bewiesen wären. Dass sie es nicht sind, lässt sich leicht zeigen. Es ist seines Orts bemerkt worden, dass die Verzögerung, die von dem constanten Theile des Schließungsbogens ausgeübt wird, nicht allein von den continuirlichen Metallstücken, sondern auch, und zwar hauptsächlich, von den Verbindungsstellen derselben herröhrt. Man braucht nur die kurzen dicken Drähte und massiven Kugeln des von mir angewandten Schließungsbogens zu betrachten, um einzusehen, dass der bei

weitem grösste Theil der sehr bedeutenden Verzögerung durch denselben den Verbindungsstellen zukommt. Nun ist es erlaubt, wie Hr. de Heer gethan hat, alle einzelnen Verzögerungen oder Widerstände summirt durch einen einzigen Platindraht von bestimmter Länge und Dicke hervorgebracht zu denken, denn diese Substitution ist eine reine Folge des Versuchs. Wenn aber weiter die Erwärmung dieses Platindrahts berechnet und stillschweigend diese Wärme der in den einzelnen Drähten und Verbindungsstellen durch die elektrische Entladung freigewordenen gleichgesetzt wird, so ist dies eine Annahme, die völlig ausserhalb der von mir aufgeföhrten Versuche liegt. Ich habe keine Versuche über die elektrische Erwärmung discontinuirlicher Metallstücke angestellt, und mir sind hierüber überhaupt keine quantitativen Versuche bekannt. Hr. de Heer hätte uns daher zum Beweise seiner Sätze Experimente beibringen müssen darüber, dass in allen Fällen an Verbindungsstellen von Metalltheilen Wärme durch eine elektrische Entladung frei wird, und dass diese Wärme dem Widerstande, den jene Stellen der Elektricität entgegensetzen, proportional sey. In der That sind wir selbst über den ersten Punkt noch nicht im Klaren. Erinnern wir uns nämlich der merkwürdigen Versuche Peltier's, so wissen wir, dass wenigstens die galvanische Elektricität in gewissen Fällen durch eine Löthstelle gehen kann, ohne Wärme zu erregen. Eine Löthstelle zwischen Antimon und Wismuth bietet gewiss der Elektricität einen Widerstand dar, der durch eine gewisse Länge Platindraht repräsentirt werden kann, und doch kommt es hier auf die Richtung des Stromes an, ob Wärmeerregung oder Wärmeabsorption stattfindet.

Ich bin bei Aufstellung meiner Formeln und Sätze mit Vorsicht zu Werke gegangen, und habe mich bemüht, dieselben zum reinen Ausdrucke meiner Versuche zu machen. Wenn daher der Hauptsatz, in dem ich

meine Erfahrungen über die elektrische Erwärmung zusammenfasse, aussagt, dass die Wärmemengen in Drähten, die gleichzeitig eine elektrische Batterie entladen, proportional sind den Verzögerungen, welche diese Drähte einer elektrischen Entladung verursachen, — so ist die Beschränkung, dass Wärmeerregung und Verzögerung der Entladung in *Drähten* stattfinden müsse, durchaus nothwendig. Hr. de Heer hat nur diese Beschränkung als unnötig aufzuheben, um sogleich ohne Umformung und Berechnung meiner Formel zu seinem Satze der constanten Wärmeerregung durch eine bestimmte Elektricitätsmenge zu gelangen. Zu diesem Zwecke aber müssen entscheidende Versuche beigebracht werden, und bis dies geschehen, haben wir Hrn. de Heer's Folgerungen zurückzuweisen, da es unstatthaft erscheint, in der Physik Sätze aufzunehmen, welche nur unter Voraussetzungen gelten, die nicht verificirt worden sind.

X. Ueber den Durchgang der strahlenden Wärme; von Hrn. M. Melloni.

(Aus einem Briefe an Hrn. Arago in den *Compt. rend.* T. LX p. 315.)

Die Gesamtheit meiner Versuche über den unmittelbaren Durchgang der Wärme hatte mich darauf geführt, selbst in den durchsichtigsten Körpern eine auswählende (*elective*) Absorptionskraft anzunehmen, die der, welche farbige Mittel auf das Licht ausüben, vollkommen analog ist.

Diese Theorie, welche im Grunde nur ein reiner Ausdruck der beobachteten Thatsachen ist, gestattet ein leichtes Begreifen aller Durchgangs- und Auffangs-Erscheinungen, welche eine gegebene Platte irgend eines diathermanen Körpers darbietet, wenn man sie successiv

verschiedenen Wärmestrahlen, seyen es directe oder durch andere Platten gegangene, aussetzt. Man begreift eben so, warum das Steinsalz alle Arten Wärme gleich gut durchlässt, weil es dazu nur der Voraussetzung bedarf, dass in diesem Falle die erwähnte auswählende Kraft, welche wir *Diathermansie*¹⁾ genannt haben, fehle. Das Steinsalz ist dann das für die Wärme, was die farblosen Mittel für das Licht sind. Es gab indeß einen Punkt, wo die Theorie von der Diathermansie mangelhaft erschien. Alle Körper, welche mit der Eigenschaft begabt sind, Wärmestrahlen, je nach ihrer Natur, durchzulassen oder aufzufangen, sind, wie das Glas, weit durchgänglicher für die Wärmestrahlen aus Wärmequellen von hoher Temperatur, als für die von nicht bis zum Glühen

- 1) Die *Diathermansie* ist eine ganz andere Eigenschaft als die *Diathermanität*; diese bezeichnet die Fähigkeit, einen aliquoten Theil der Wärmestrahlung durchzulassen; jene dagegen drückt die Eigenschaft aus, gewissen Wärmestrahlen nur in gewissen Fällen freien Durchgang zu verstellen. Der Unterschied dieser beiden Eigenschaften der Körper ist so groß, dass zwei Lamellen, der Strahlung einer gegebenen Quelle ausgesetzt, zwar sehr wohl denselben Grad von Diathermanität besitzen können, aber dennoch so entgegengesetzte Diathermansien, dass die von der einen ausfahrende Wärme nicht im Mindesten durch die andere geht, und so umgekehrt. Dies geschieht in der That bei Alaun und bei schwarzem oder grünem Glase von gegebener Dicke. Andererseits können zwar eine Platte Gyps oder Citronsäure und eine Platte unreinen Salzes, bei hinlänglicher Dicke, wenn sie der Strahlung eines glühenden Körpers ausgesetzt werden, einen gleichen Grad von Diathermanität zeigen, und doch sieht man, wenn man auf sie die Strahlen eines bis 400° C. erhitzten Körpers fallen lässt, bloß die Salzplatte noch denselben Anteil Wärme durchlassen, die andere Platte aber fast keine wahrnehmbare Wirkung geben. Der erste Durchlass muss der Diathermanität, der letztere der Diathermansie zugeschrieben werden.

Ich bestehe auf den wahren Sinn dieser beiden Benennungen, weil einige Schriftsteller sie neuerlich ohne Unterscheidung angewandt haben. Die Mehrheit der Physiker wird, hoffe ich, diesem schädlichen Beispiele, das, in die Wärmelehre eingeführt, grosse Verwirrung darin anrichten würde, nicht folgen.

erhitzten Körpern. Nun wissen Sie, dass die mittlere Brechbarkeit der Wärmestrahlen mit dem Hitzgrad des strahlenden Körpers zunimmt. Daraus folgt, dass die Diathermansie im Allgemeinen eine Tendenz zur Durchlassung der brechbareren Strahlen hat, d. h. dass die in diathermanen Körpern vorhandene Art von *Wärmefärbung* eine analoge Wirkung ausübt, wie das Violett, das Indigo, und das Blau bei den Erscheinungen farbiger Mittel. Allein, warum findet man unter den diathermanen Substanzen keine dem Roth oder Orange vergleichbaren Diathermansien? Das ist die Frage, die mich seit längerer Zeit quälte. Sie ist, täusche ich mich nicht, vollständig gelöst in der Abhandlung, welche ich der Academie zu überreichen die Ehre habe.

Ich bemerke zuvörderst: 1) dass die Natur der Diathermansie ganz unbekannt und von den Körpern, wo sie existirt, ganz untrennbar ist; 2) dass es blos Einen Körper frei von Diathermansie giebt; 3) dass dieser Körper starr und leicht durch Wasser und Feuer zerstörbar, also ganz anders beschaffen ist, als die so ungemein zahlreichen farblosen diaphanen Substanzen, so wie die farbigen Mittel, denen man den Farbstoff durch Ausziehung nehmen, und, wenn sie dessen beraubt sind, fast immer, sey es direct, oder auf dem Wege der Lösung oder Schmelzung, geben kann, ohne dadurch die Molecularbeschaffenheit, aus der die Durchsichtigkeit entspringt, wesentlich zu ändern.

Ich bemerke ferner, dass die zur Anfertigung farbiger Gläser angewandten Farbstoffe den Wärmedurchlass des weissen Glases verringern, ohne im Allgemeinen die Diathermansie zu ändern, d. h. dass diese Stoffe die Menge der Wärme verringern, die Qualität derselben aber unangetastet lassen. Die schwarze Substanz ¹⁾ und eine gewisse grüne, bewirken dagegen eine grosse Aenderung in der Qualität der das Glas zu durchdringen fähigen Wärmestrahlung; und wenn man die Natur die-

1) Welche? Vergl. Ann. Bd. XXXXVII S. 166.

ser Veränderung untersucht, so findet man, dass sie aus einer Absorption der brechbareren Strahlen der Wärme-fluth entspringt; die beiden genannten Substanzen besitzen also eine Tendenz, in ganz umgekehrtem Sinne, wie alle sonst bekannten diathermanen Substanzen zu wirken. Allein andererseits lässt sich nicht ermitteln, ob sie wirklich für die wenig brechbaren Strahlen der Quellen von niederer Temperatur durchgänglich sind, weil die Glasmasse, der sie beigemischt sind, fast alle diese Strahlen auffängt. Um zu sehen, ob diese Substanzen wirklich die genannte Eigenschaft besitzen, müfste man sie mit Steinsalz verbinden, eine Substanz, die, wie schon erwähnt, von jedem auswählenden Auffangsvermögen entblöst ist. Allein hier tritt der Uebelstand ein, dass es wegen der leichten Veränderlichkeit des Salzes sehr schwer hält die Verbindung zu bewirken.

Glücklicherweise giebt es eine schwarze Substanz, die sich in Gestalt einer dünnen Schicht den Steinsalzplatten anheften lässt und doch in diesem Zustand eine sehr merkliche Diathermanität bewahrt; es ist Kieuruss, den man mittelst einer Kerzenflamme aufträgt, was, wenn es mit etwas Geschick ausgeführt wird, vollkommen gelingt, ohne Sprünge und Ritzen in der Steinsalzmasse zu bewirken. Die so zubereiteten Steinsalzplatten bieten den gesuchten anomalen Fall eines Körpers dar, *welcher Strahlen aus Quellen von niederer Temperatur in grösserem Verhältnisse durchlässt als Strahlen aus Quellen von höherer Temperatur.* Durch diese sonderbare Eigenschaft ist das berauchte Steinsalz, in der Ordnung der Erscheinungen des Wärmedurchgangs, auf die nämliche Linie gestellt, welche die rothen und orangefarbenen Mittel beim Lichtdurchgang einnehmen.

Um diese schöne Erscheinung augensfällig zu machen, und ihr zugleich den sonderbaren Widerspruch mit den Durchgangswirkungen aller andern Substanzen zu rauben, nehme ich eine Steinsalzplatte von zwei bis drei Zoll

Länge, und ziehe auf einer Seite Querlinien, welche sie in drei gleiche Theile theilen. Den einen lasse ich in seinem natürlichen Zustand, an den zweiten hefte ich eine Schicht irgend eines diathermanen Körpers, ohne Rücksicht auf seine Durchsichtigkeit, z. B. ein Blättchen von schwarzem oder weissem Glimmer, eine Schicht von farblosem oder farbigem Firnis, von Hausenblase, Terpentin oder Glas u. s. w.; den dritten schwärze ich über einer Kerzenflamme. Darauf versehe ich meinen Transmissions-Apparat¹⁾ mit verschiedenen Wärmequellen, und nachdem ich mit jeder derselben eine constante Ablenkung am Thermomultipliator hervorgebracht habe, lasse ich vor der Oeffnung des Schirms die drei Abtheilungen der Steinsalzplatte vorübergehen. Die erste lässt immer eine gleiche Menge einfallender Strahlen durch; die zweite giebt einen mit der Temperatur der Wärmequelle steigenden Durchlass; die dritte endlich lässt umgekehrt um so weniger Wärme durch, als die Temperatur der Wärmequelle höher ist. Sieht man nicht in diesem Versuch ein genaues Abbild von dem, was vorgeht, wenn man, durch eine und dieselbe Reihe von weissen und gefärbten Gläsern, Flammen von verschiedener Farbe betrachtet?

Steinsalzplatten, bis zu dem Punkt geschwärzt, daß sie vollständig opak geworden, bewahren noch einen gewissen Grad von Diathermanität. Den Strahlungen aus Quellen von hoher Temperatur ausgesetzt, können sie offenbar nur dunkle Wärme durchlassen. Allein Glas und Glimmer, beide schwarz und opak, lassen auch einen gewissen Anteil dunkler Wärme durch, wenn sie den von glühenden Körpern ausströmenden Fluthen ausgesetzt werden. Ich ward begierig diese beiden Arten von, aus derselben leuchtenden Quelle kommenden dunklen Wärme mit einander zu vergleichen. Das habe ich gethan, und mich dabei überzeugt, daß die Eigen-

1) S. Annalen, Bd. XXXV S. 562.

schaften der beiden Wärmefluthen sehr verschieden sind. In der That, ungefähr die Hälfte der Wärme, die durch schwarzen Glimmer oder schwarzes Glas gegangen, geht frei durch eine Platte gewöhnlichen Glases, während dieselbe Platte von der durch geschwärztes Steinsalz gegangenen Wärme kaum einige Hundertel durchlässt: *Mithin enthält die strahlende Fluth der Flammen und der Quellen von hoher Temperatur nicht blos verschiedene Arten von leuchtender Wärme¹), sondern auch mehrere Arten von dunkler Wärme.*

Wenn man die Wärmestrahlen eine Schicht Kienruss, je nach der Temperatur der Quelle, in mehr oder weniger starkem Verhältniss frei durchdringen sieht, so könnte man vermuthen, dass die geschwärzten thermoskopischen Instrumente, die man beim Studium der strahlenden Wärme so häufig anwendet, den Grad ihrer Empfindlichkeit mit der Beschaffenheit der einschallenden Fluth wechselten. Allein zum grossen Glück für die Wissenschaft ist diese Voraussetzung nicht erlaubt, weil Raisonnement und Erfahrung mir bewiesen haben, dass *wenn man ein geschwärztes Thermoskop folgweise der Wirkung verschiedener Wärmestrahlungen von gleicher Intensität aussetzt, die Kienrusschicht dem thermoskopischen Körper stets eine gleiche Temperatur mittheilt, welchen Ursprungs die Strahlen auch seyn mögen, oder welche Abänderungen man sie auch, vor ihrer Ankunft am Instrument, hat erleiden lassen.*

1) Wir bedienen uns dieses Ausdrucks, um dem in Lehrbüchern der Physik üblichen Gebrauch zu folgen. Klar ist indes, dass nach der Entdeckung des Verfahrens, durch welches man dem Licht seine wärmende Eigenschaft nehmen kann, es, genau gesprochen, weder leuchtende Wärme, noch dunkle Wärme giebt, sondern einfach Wärmestrahlen mit und ohne Lichtstrahlen.

XI. Ueber den Verlust einer halben Wellenlänge bei der Reflexion an der Hinterfläche eines brechenden Mittels; von Hrn. Babinet.

(*Compt. rend. T. VIII p. 708.*)

Zur Erklärung der Farbe in der Mitte der Farbenringe und namentlich des schwarzen Flecks, welchen man bei Reflexion in der Mitte der von Newton studirten und von Hooke zwischen zwei, eine Luftsicht einschliessenden Gläsern von sphärischer Gestalt und gleicher Natur gebildeten Ringen betrachtet, so wie endlich der complementaren Farben der reflectirten und durchgelassenen Ringe nimmt man an, die Reflexion an der Hinterfläche eines die Luft an Dichtigkeit übertreffenden Mittels weiche ab von der Reflexion an der Vorderfläche durch die sonderbare Eigenthümlichkeit, dass der Weg des an der Vorderfläche reflectirten Strahls genau um eine halbe Wellenlänge gröfser sey, als der Weg des an der Hinterfläche reflectirten Strahls (gleichviel bei welchem Einfallswinkel!), d. h. gröfser um die Hälfte der Strecke, welche bewirkt, dass zwei Strahlen, die ursprünglich im Einklang stehen, wieder übereinstimmen, wenn einer von ihnen um diese Strecke verzögert wird. Diese Herleitung aus der Theorie kann unabhängig von jeder Hypothese über die Farbenerscheinungen dünner Blättchen zur Evidenz gebracht werden.

I. Strahlen, die durch eine schmale Oeffnung gegangen und durch ein flaches Prisma (*plaque-prisme*, ein Prisma dessen brechender Winkel wenig von 180° abweicht) in zwei interferirende Bündel zerlegt worden, ließ ich auf eine dicke Platte mit parallelen Flächen fallen. Die Hinterfläche dieser Platte war zur Hälfte mit *Spiegelfolie* belegt, so dass man die Reflexion an dieser

Hinterfläche in den drei folgenden Fällen bewirken konnte:
1) die zwei interferirenden Bündel werden beide an den nicht belegten Theil der Hinterfläche reflectirt; **2)** das eine Bündel wird an dem belegten, das andere an dem nicht belegten Theil reflectirt; **3)** beide Bündel werden an der belegten Fläche reflectirt.

Das Resultat des Versuchs ist, dass im ersten und dritten Fall, wo die Reflexionen von gleicher Natur sind, d. h. von den stärker brechenden auf das schwächer brechende, oder von dem schwächer brechenden auf das stärker brechende Mittel geschehen, die mittlere Interferenzfranze weiß ist, und die interferirenden Strahlen im Einklang stehen, da sie gleiche Wege durchlaufen haben; wogegen in dem zweiten Fall, wo die beiden Reflexionen von entgegengesetzter Natur sind, die mittlere Franze schwarz, der Verlust einer halben Wellenlänge also sichtbar ist.

II. Wendet man eine prismatische Platte an, benetzt deren Hinterfläche, statt sie mit Folie zu belegen, bloß mit einer Flüssigkeit, die brechend genug ist, um die totale Reflexion zu verhindern, und lässt nun die Strahlen, welche die totale Reflexion an der unbelegten Fläche erlitten haben, interferieren mit denen, welche an der benässtnen partiell reflectirt worden sind, so kann man die Wirkungen beider Reflexionen vergleichen. Man findet dadurch, dass der total reflectierte Strahl einem Strahle gleich zu achten ist, der einen *kürzeren Weg* durchlaufen hat, als der partiell reflectierte Strahl, so dass die Mitte der Interferenzfransen sich nach Seite der partiell reflectirten Strahlen schiebt, wenn man von der Stellung, wo beide Strahlen entweder total oder partiell reflectirt werden, zu derjenigen übergeht, wo der eine die totale und der andere die partielle Reflexion erleidet.

III. Dasselbe Verfahren kann auch dazu dienen, die Reflexion an Metallen bei verschiedenen Einfallswin-

keln zu studiren, indem man zwei Strahlen interferieren lässt, von denen der eine an einer Glasfläche, der andere an einer daran stossenden und in deren Verlängerung liegenden Metallfläche reflectirt wird. Die Verschiebung der mittleren Interferenzfranze, wenn der eine Strahl am Glase und der andere *unter verschiedenen Einfallswinkeln* am Metall reflectirt worden, wird über die Natur dieser letzteren, von keiner Refraction begleiteten, Reflexion sehr wichtige Aufschlüsse geben.

XII. *Apparat zur Beobachtung der dunklen Linien im Spectrum; von Hrn. M. Dujardin.*

(*Compt. rend. T. VIII p. 253.*)

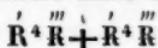
Dieser Apparat ist bestimmt die Linien des Spectrums dem blofsen Auge zu zeigen. Er besteht aus einem weiten Rohr, von 16 bis 20 Centimeter Länge, das zur Auffangung des Lichts an einem Ende einen Schlitz von der Breite eines halben Millimeters besitzt. Dieses Rohr wird gegen das Tageslicht gerichtet, in der Weise, dass die Lichtstrahlen, die durch ein am andern Ende befindliches System von Prismen stark abgelenkt werden, in's Auge gelangen. In diesem System wird das Spectrum, statt es, wie Fraunhofer gethan, nach allen Richtungen zu vergrößern, blofs in der Breite ausgedehnt, in dem es folgweise durch mehre Prismen geht, die so gestellt sind, dass es in jedem das Minimum der Ablenkung gegen den einfallenden Strahl erleidet. Wenn so z. B. das Lichtbündel, welches beim Durchgang durch das erste Prisma, das Minimum der Ablenkung für die grünen Strahlen erlitten hat, vom zweiten Prisma aufgenommen wird, so erfährt es ein zweites Mal das Minimum der Ablenkung, dann ein drittes und ein vierstes, ohne dass der Lichtverlust beträchtlich wäre, weil die Schiefe des Einfalls nicht gross seyn kann, wenn man die Prismen zweckmässig wählt.

XIII. Ueber die Isomorphie zwischen manchen kohlensauren und salpetersauren Salzen;
vom Grafen Franz Schaffgotsch.

Wer die wichtigen Dienste einigermaßen erwägt, welche die Lehre von den isomorphen Substanzen der Chemie geleistet hat, wird gewifs mit mir die Meinung theilen, dass uns die Wissenschaft keine erfolgreichere Wahrheit darbietet, als den Isomorphismus, und keinen treueren Wegweiser, sobald es gilt, das wirkliche Atomgewicht eines Körpers zu finden. In der That führen die anderen zu diesem Zwecke anwendbaren Mittel, wie namentlich das D u l o n g 'sche Gesetz der umgekehrten Proportionalität zwischen Atomgewicht und specifischer Wärme oder die Volumentheorie nur zu oft auf unlösbare Widersprüche. Wer möchte wohl z. B. für Schwefelsäure und Tellursäure, welche bekanntlich mit SO^3 und TeO^3 bezeichnet werden, bei der unleugbaren Analogie beider Substanzen, die so ungleichartigen Symbole SO^9 und Te^2O^3 einführen, und doch folgt die erstere Formel aus dem specifischen Gewicht des Schwefelgases, welches drei Mal schwerer gefunden wurde, als es die Berechnung giebt, und die andere Formel aus der specifischen Wärme des Tellurs, welche das Doppelte der berechneten beträgt. Wie viel klarer und verständlicher ist dagegen die Sprache, in welcher die Krystallform zum Chemiker redet; wie trefflich steht sie mit den allgemeinen chemischen und physikalischen Analogieen der Körper im Einklange. Es genügt, auf die Aehnlichkeit zwischen Kobalt und Nickel, zwischen Thonerde, Eisenoxyd und Chromoxyd hinzudeuten; besonders befriedigend ist aber die innere Harmonie der Lehre vom Isomorphismus, welche aus der Thatsache hervorgeht, dass isomor-

hre Substanzen die Gleichheit der Form auch auf ihre mannigfaltigen Verbindungen übertragen, sobald dieselben nur analoger Mischung sind. So ist Antimon isomorph mit Arsenik, und beide Elemente vertreten einander ohne Formänderung im Fahlerz und Rothgiltigerz. Aus der Gleichheit der Gestalt, die Schwefelblei und Selenblei zeigen, folgert man die Isomorphie des Schwefels mit dem Selen, und diese Isomorphie findet sich in zahllosen schwefelsauren und selensauren Salzen wiederholt. Gleichwohl gibt es ein Paar Fälle, welche die in Rede stehende Lehre in auffallende Widersprüche zu verwickeln und ihre Unträglichkeit zu schmälern scheinen; ich meine nämlich die Isomorphie zweier ungleichartig zusammengesetzten Schwefelmetalle, des Schwefelkupfers (Cu^2S) und Schwefelsilbers (AgS), und zweitens die Isomorphie zweier ungleich constituirten Säuren, der Koblensäure (CO^2) und der Salpetersäure (N^2O^5). Diese beiden Ausnahmen, von denen die erste auf der Analyse des Fahlerzes, die zweite auf der krystallographischen Vergleichung des Aragonits mit salpetersaurem Kali und des Kalkspaths mit salpetersaurem Natron beruht, schienen mir ganz besondere Aufmerksamkeit und eine genaue Untersuchung zu verdienen. Die folgenden Zeilen, welche aus der Ueberzeugung hervorgegangen sind, dass sich das Gesetz der Isomorphie nimmermehr selbst widersprechen könne, haben den Zweck, nachzuweisen, dass die erwähnten Schwierigkeiten nur scheinbar sind, und sich auf eine, wie ich hoffe, ungezwungene Weise heben lassen.

Was zunächst die Isomorphie von Schwefelkupfer und Schwefelsilber betrifft, so hat H. Rose erwiesen, dass das silberfreie Fahlerz nach der Formel:



zusammengesetzt ist, wenn $\overset{'}{R}$ Schwefelkupfer, $\overset{''}{R}$ Schwefeleisen und Schwefelzink, $\overset{'}{R}$ Schwefelantimon und Schwefel-

felarsenik bedeutet, so wie auch, dass dieselbe Formel für das, gleiche Gestalt besitzende, silberhaltige Fahlerz gilt, wenn man das, gewöhnlich durch Ag bezeichnete Schwefelsilber mit unter das Symbol R aufnimmt, mit anderen Worten, wenn man das Atomgewicht des Silbers halb so gross setzt, als bisher. Obwohl nun zu Gunsten dieser Aenderung noch die specifische Wärme des Metalls, so wie die Aehnlichkeit des Chlorsilbers mit dem Quecksilberchlorür, HgCl , spricht, so wurde sie dennoch für unzulässig gehalten, und zwar wegen der von E. Mitscherlich entdeckten Isomorphie zwischen schwefelsaurem Silberoxyd und schwefelsaurem Natron, welches letztere doch nur *ein* Atom Metall enthält. Das Atomgewicht des Natriums gleichfalls auf die Hälfte zu reduciren, scheint der Umstand zu verbieten, dass kräftige Basen, wie unter andern Kalk und Bleoxyd, gleiche Atome Radical und Sauerstoff zu enthalten pflegen; doch verliert dieser Einwurf wohl sein Gewicht, wenn man bedenkt, dass eine so schwache Base, wie Platinoxydul, gleichfalls ein Atom Metall auf ein Atom Sauerstoff enthält, und dass andererseits eine der stärksten Basen, das Ammoniumoxyd, füglich als eine Verbindung von einem Atom Sauerstoff mit zwei Atomen Radical, d. h. als $2\text{NH}^+ + \text{O}$ betrachtet wird. Von der höchsten Wichtigkeit ist es hiebei, dass Ammoniumoxyd mit Kali isomorph ist, wie z. B. im Alaun, und Kali wieder isomorph mit Natron, z. B. in manchen Abänderungen des sogenannten Periklins oder auch in der Verbindung mit Salpetersäure nach den Beobachtungen Frankenheim's, der Kalisalpeter in der Form des Natronsalpeters anschiesen sah. Es ist wahr, dass man bei Halbirung der bisher üblichen Atomgewichte des Natriums und Silbers für das Natriumsuperoxyd und das jüngst von Wöhler aufgefundene Silberoxydul die außergewöhnlichen Formeln NaO und $\text{Ag}^+ \text{O}$ aufstellen muss;

allein beide Verbindungsstufen finden Analoga im Wasserstoffsuperoxyd HO und im Phosphoroxyd $\text{P}^+ \text{O}$. Es hält uns also in der That nichts davon ab, die Atome des Kaliums, Natriums und Silbers halb so gross zu nehmen, als bisher, wo dann die zwischen Schwefelkupfer und Schwefelsilber vorhandene Isomorphie wohl begründet, und in keiner Weise anomal erscheint.

Was den zweiten zu erörternden Fall anlangt, nämlich die vermeintliche Isomorphie zwischen Kohlensäure und Salpetersäure, so stellt sich dieselbe als eine einfache Consequenz der beiden folgenden Annahmen dar, dass nämlich erstens kohlensaurer Kalk mit salpetersaurem Kali und salpetersaurem Natron, und dass zweitens Kalk mit Kali und Natron isomorph sey. Die erstere Annahme ist offenbar über jeden Zweifel erhaben; denn es steht fest, dass einerseits der Kalkspath mit dem drei- und -einxigen Natronsalpeter, und andererseits der Aragonit mit den ein- und -einxigen Kalisalpeter in Hinsicht auf Krystallform und Spaltbarkeit so gut wie identisch ist. Die zweite Annahme hingegen wird, wie man leicht sieht, durch die vorhin entwickelte Theorie der Constitution des Kalis und Natrons unmöglich gemacht; auch ist die Isomorphie des Kalks mit den Alkalien nie recht im Ernst behauptet worden, indem die als Belege dieser Meinung bisweilen aufgeföhrten Analysen gewisser Zeolithe durchaus nicht als entscheidende Beweise gelten können. (s. G. Rose's Elemente d. Krystallographie, 1. Aufl. S. 159 und 161.) Unter den unzähligen künstlich erzeugten Kalk- und Natronsalzen mit gleicher Säure findet sich eben so wenig eine Gleichheit der Krystallgestalt, wie eine sonstige Analogie in den physikalischen Eigenschaften. Was aber die Radicale beider Basen betrifft, so lässt sich ihre Isomorphie, zwar auf Umwegen, doch darum nicht minder strenge nachweisen. Es ist ja Natrium mit Silber isomorph, nämlich im Sulfat, Silber mit Kupfer im Hyposulfantimonit (Fablerz),

Kupfer mit Eisen im Sulfat, Eisen mit Calcium im Carbonat (Eisenspath). Ich brauche kaum zu erinnern, dass sich dieser Reihe isomorpher Metalle das Kalium anschliessen muss, da, wie schon erwähnt, das salpetersaure Kali auch in den Rhomboëdern des salpetersauren Natrons krystallisiert.

Nach der gangbaren Vorstellungsweise ist im salpetersauren Kali 1 Atom Kalium mit 2 At. Stickstoff und 6 At. Sauerstoff verbunden, was man, nach Dulong's lichtvoller Theorie der Sauerstoffsalze durch die Formel $K+N^2O^6$ ausdrückt. Die oben dargelegte Bestimmung des wahren Kaliumatoms giebt die Formel $K^2+N^2O^6$ oder $K+NO^3$, d. h. eine Verbindung von 1 At. Kalium mit 1 At. Stickstoff und 3 At. Sauerstoff. Der als Arragonit und Kalkspath mit dem Salpeter isomorphe kohlensaure Kalk ist, nach Dulong's Theorie, $Ca+CO^3$, d. h. eine Verbindung von 1 At. Calcium mit 1 At. Kohlenstoff und 3 At. Sauerstoff. Die vollständige Analogie dieser Formel mit der vorigen springt in die Augen, und da Calcium mit Kalium isomorph, da es ferner nichts Ungereimtes ist, eine Isomorphie von Kohlenstoff und Stickstoff gelten zu lassen, so ist auch die Isomorphie des kohlensauren Kalkes mit dem salpetersauren Kali nichts Ungereimtes oder Unbegreifliches. Dass alles hier Gesagte sich eben so auf das salpetersaure Natron $Na+NO^3$ bezieht, versteht sich von selbst.

Es ist wahr, dass außer dem Verhältniss des Arragonits und Kalkspaths zu den beiden salpetersauren Salzen kein Beispiel bekannt ist, das die Isomorphie von Kohlenstoff und Stickstoff bestätigte; aber so anziehend es auch wäre, Gleichheit der Form bei kleesauren und salpetrichsauren Salzen aufzufinden, so kommt es doch wohl bei Beweisen nicht auf die Zahl an; auch bezweifelt Niemand die Isomorphie von Zinn und Titan, weil man bis jetzt nur ein Beispiel derselben kennt, nämlich die krystallographische Uebereinstimmung des Zinnsteins

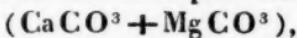
mit dem Rutil. Es ist ferner wahr, dass Kohlenstoff und Stickstoff für sich, außer der Farblosigkeit und Unveränderlichkeit des Aggregatzustandes, keine Ähnlichkeit besitzen, dass überdies beide Stoffe in ihren Verbindungen meist verschiedenen Proportionen folgen; allein Chrom und Chlor scheinen, ungeachtet ihrer Isomorphie, nicht minder von einander abzuweichen. Der Umstand endlich, dass man überhaupt noch keinen Körper kennt, der eine krystallographische Beziehung zum Kohlenstoff oder Stickstoff hätte, dürfte vielleicht eher zu Gunsten der hier ausgesprochenen Meinung gedeutet werden, wenn man die ausgedehnte Verzweigung der Isomorphie unter den übrigen Elementen erwägt.

Auf diese Weise lassen sich die zu Anfang des Aufsatzes als Ausnahmen hervorgehobenen Fälle, wenn mich nicht Alles trügt, mit der Consequenz des Isomorphismus vollständig versöhnen, wobei man nicht übersehen wird, dass dieselben, so wenig es auch von vorn herein scheinen möchte, unter einander im innigsten Zusammenhange stehen, so dass die Erläuterung des einen mit der des anderen steht und fällt.

Bis hieher glaube ich in meinen Folgerungen an der Hand der Erfahrung, unter dem Schutze der Thatsachen fortgeschritten zu seyn; was nun folgt besteht in Vermuthungen, deren Annahmbarkeit ich dem Urtheile des Lesers auf Gnade oder Ungnade überlassen muß.

Die Ungleichheit der Krystallform bei identischer Mischung, d. h. die Dimorphie lässt sich als eine eigenthümliche Aeußerung der Isomerie betrachten, um so mehr, da sie von andern äusserlichen Verschiedenheiten, z. B. hinsichtlich der Farbe, Härte und Dichtigkeit begleitet zu seyn pflegt. Die organische Chemie ist bekanntlich besonders reich an Beispielen der Isomerie, und hier, wo man häufig den Vortheil geniest, die Gasvolumen der gleich constituirten Körper messen, sie unter sich und mit den Volumen der Bestandtheile vergleichen

zu können, hat es sich meistens herausgestellt, dass die sogenannte Isomerie eigentlich eine Polymerie ist, dass heifst, dass das Atom der einen Substanz dem doppelten oder mehrfachen Atome der andern gleichkommt. So ist z. B. das Atom des Essigäthers, der mit dem Aldehyd gleiche procentische Zusammensetzung hat, noch einmal so grofs, als das Atom des letzteren. Es scheint nun der Gedanke nahe zu liegen, dass es mit der Isomerie unorganischer Verbindungen, namentlich bei dimorphen Mineralsubstanzen eine ähnliche Bewandtnis habe, mit andern Worten, dass die Ungleichheit der Form von der ungleichen Anzahl einfacher Atome herühre. So könnte man sich mit specieller Anwendung auf den Gegenstand dieser Abhandlung vorstellen, dass die Zusammensetzung des Kalkspaths, des drei- und einaxigen Kalisalpeters und des salpetersauren Natrons durch die Formeln $\text{Ca}^2 + \text{C}^2 \text{O}^6$, $\text{K}^2 + \text{N}^2 \text{O}^6$ und $\text{Na}^2 \text{N}^2 \text{O}^6$ auszudrücken sey, die Zusammensetzung des Arragonits und ein- und einaxigen Salpeters hingegen durch die Formeln $\text{Ca} + \text{CO}^3$ und $\text{K} + \text{NO}^3$. Nach dieser Hypothese ist der Kalkspath ein Dolomit



in welchem ein Calciumatom die Stelle des Magnesiumatoms einnimmt, und umgekehrt ist der Talkspath (ab gesehen vom Eisengehalt) ein Dolomit, dessen Calcium durch Magnesium ersetzt wird, kurz: alle rhomboëdrischen Carbonate werden durch gedoppelte Formeln zu bezeichnen seyn, während für die ein- und einaxigen, wie Strontianit, Witherit, Weißbleierz die Symbole einfach bleiben. Die ausnehmende Häufigkeit der Zwillingsbildung bei den letzteren Substanzen, so wie beim Kalisalpeter, würde dann vielleicht ein Bestreben andeuten, das Atom zu verdoppeln und in das andere Krystallisationssystem umzuschlagen, indem der stumpfe Seitenkantenwinkel jener prismatischen Gestalten nicht beträchtlich von 120° abweicht, so dass die Zwillinge einiger-

massen der regulären sechsseitigen Säule des Kalkspaths ähneln.

Die Krystallform des Barytocalcits, welcher aus gleichen Atomen kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Baryt besteht, sollte, nach dem Gesagten, drei- und einaxig seyn, gehört aber weder diesem noch dem ein- und einaxigen System an, sondern erscheint, nach Brooke, als zwei- und eingliedrige Säule mit gerader Abstumpfung der stumpfen Seitenkanten und zwei auf diese Kanten gerad aufgesetzten vorderen schießen Endflächen. Nichts destoweniger ist die Aehnlichkeit dieser Form mit dem Hauptrhomboëder des Kalkspaths überraschend. Wendet man das letztere nämlich so, daß eine seiner Kanten senkrecht steht und der tiefste Punkt des Krystals nach vorn zu liegt, so erhält es das Ansehen eines zwei- und eingliedrigen Prismas mit einer vorderen schießen Endfläche, die gegen zwei vordere Säulenflächen so geneigt ist, wie diese gegen einander, d. h. unter $105^{\circ} 5'$. Beim Barytocalcit beträgt der stumpfe Kantenwinkel der Säule $106^{\circ} 54'$, die Neigung der oberen Endfläche gegen die vorderen Säulenflächen $102^{\circ} 54'$. Die zweite Endfläche repräsentirt die geradangesetzte Endfläche des Kalkspaths, und, was vor Allem wichtig, die drei Spaltungsrichtungen haben eine denen des Kalkspaths entsprechende Lage. Erwähnenswerth ist ferner, daß der Kalkspath einer Zwillingsverwachsung von zwei- und eingliedrigem, augitartigem Habitus fähig ist.

Es scheint, als ob bisweilen die Isomorphie zweier Substanzen mit der Gleichheit ihrer Atomgewichte im Zusammenhange stände, z. B. bei Kobalt und Nickel, bei Zink und Kupfer, Tellur und Antimon, Platin und Iridium. Derselbe Fall oder vielleicht Zufall tritt bei den gleich krystallisirenden kohlensauren und salpeter-sauren Salzen ein, sobald man für letztere, wie oben geschah, die Atomgewichte auf die Hälfte reducirt; dann

ist nämlich, sonderbar genug, CaCO_3 (632,5) = KNO_3 (633,5) und MgCO_3 (535) = NaNO_3 (534).

Ob die, versuchsweise für die Dimorphie des kohlensauren Kalks, gegebene Erklärung mit einiger Wahrscheinlichkeit auch auf andere dimorphe Substanzen, z. B. das Eisenbisulfuret auszudehnen sey, diese Untersuchung gehört offenbar nicht hieher; ich besorge ohnehin, mich schon zu lange auf einem Gebiete bewegt zu haben, wo man bei jedem Schritte Gefahr läuft, in die Fallstricke unrichtiger Analogieen zu gerathen. Doch eine Bemerkung sey mir noch zum Schlusse erlaubt.

Es könnte gefragt werden, ob es sich denn der Mühe lohne, wegen einiger, noch dazu der Mineralogie entlehnter Erscheinungen, mehrere der üblichen Atomgewichte, und zwar gerade so häufig in Anwendung kommende, zu modifiziren. Diese Frage scheint mir der gegenwärtige Zustand einer Wissenschaft, welche in der Atomistik ihre Grundlage täglich mehr erkennt, unbedenklich zu bejahren. Die sogenannten Aequivalente mögen genügen, wo es sich um nichts Höheres handelt, als die Bestandtheile einer Verbindung nach Procenten auszurechnen.

- 1) Nicht unpassend dürfte es seyn, hier noch zu erwähnen, daß Prof. Th. Clark zu Aberdeen vor einigen Jahren versucht hat, einen andern Fall von Ungleichförmigkeit der Zusammensetzung bei isomorphen Salzen auf eine analoge Weise zu erklären. (In einer Broschüre betitelt: *On a difficulty in isomorphism etc.*) Diesen Fall bieten schwefelsaures Natron (NaS), schwefelsaures Silberoxyd (AgS) dar, welche (wie auch selensaures Natron (NaSe), selen-saures Silberoxyd (AgSe)) isomorph sind, nicht mit mangansaurem Baryt (BaMn), sondern mit übermangansaurem Baryt, dessen Zusammensetzung doch von ganz anderer Form ist, nämlich
...
 $= \text{BaMn}$. Hr. Cl. zeigt nun, daß, wenn man das Atomgewicht des Natriums und des Silbers verdopple, sich durch folgende dreierlei Betrachtungsweisen dieser Salze eine Uebereinstimmung herbeiführen lasse:

XIV. Dimorphie und Amorphie;
con Th. Graham.

(Mitgetheilt vom Dr. Fr. Jul. Otto, aus dessen Bearbeitung von Graham's *Elements of Chemistry*, Heft III.)

Einige starre Körper erleiden in ihrem starren Zustande eine Veränderung der Eigenschaften, für welche sich bei den Gasen. und Flüssigkeiten kein Analogon findet. Dass ein und derselbe Körper unter verschiedenen Umständen zwei unvereinbare Krystallgestalten annehmen kann, ist schon erwähnt worden; es sind als Beispiele der Schwefel, der Kohlenstoff, der kohlensaure Kalk, das kohlensaure Bleioxyd, das zweifach schwefelsaure Kali, das chromsaure Bleioxyd angeführt. Am zweifach phosphorsauren Natron und an einer grossen Anzahl von Mineralien finden wir dasselbe. Die dimorphen Krystalle können eine verschiedene Dichtigkeit besitzen: so sind die specifischen Gewichte des Kalkspaths und des Arragonits, der beiden Gestalten (Formen) des kohlensauren Kalks 2,719 und 2,949; oder es kann überhaupt jede Ähnlichkeit in den Eigenschaften der Krystalle verschwunden seyn, wie es bei dem Demant und dem Graphit, den beiden Gestalten des Kohlenstoffs, der Fall ist. Man hat gefunden, dass die Gestalt welche der Schwefel und der kohlensaure Kalk annehmen, von der Temperatur abhängig ist, bei welcher sich die Krystalle dieser Körper bilden, und dass sich, mit Berücksichtigung dieser Temperatur, willkührlich die eine oder die andere der beiden Gestalten hervorbringen lässt. Wenn man eine Auflösung von Chlorcalcium in eine Auflösung

Schwefelsaures Natron	$ \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{S} $	$ \text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{SO}_3 $	$ \text{Na}_2\text{SO}_4 $
Schwefelsaures Silber	$ \text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{S} $	$ \text{Ag}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{SO}_3 $	$ \text{Ag}_2\text{SO}_4 $
Uebermangansaurer Baryt	$ \text{Ba}_2\text{MnO}_4 \cdot 2\text{MnO}_2 $	$ \text{BaO}_2 \cdot 2\text{MnO}_3 $	$ \text{Ba}_2\text{MnO}_4 $

Die Folgerungen hieraus werden Jedem, der mit dem Gegenstände einigermaßen vertraut ist, sich leicht von selbst ergeben. P.

von kohlensaurem Ammoniak gießt, so erhält man den kohlensauren Kalk als ein Pulver, dessen Körner unter dem Mikroskop die Gestalt des Kalkspaths oder die Gestalt des Arragonits zeigen, je nachdem die Auflösungen eine Temperatur von 10° C. oder 66° C. besaßen. Wird ein großer Krystall von Arragonit durch eine Weingeistlampe erhitzt, so verknistert er, und zerfällt in ein Pulver, welches aus Körnern von der Kalkspathgestalt besteht. Bei höherer Temperatur entstandene Krystalle von Schwefel, werden undurchsichtig, wenn man sie einige Tage an der Luft liegen lässt, und ändern sich dabei von selbst in Krystalle von der andern Gestalt um, während bei niedriger Temperatur gebildete Schwefelkrystalle durch gelindes Erwärmen zerfallen und in die andere Gestalt übergehen. Diese Thatsachen sind wichtig, weil sich durch dieselben eine Beziehung zwischen der Dimorphie und dem Erstarren bei verschiedenen Temperaturen herausstellt.

Eine beträchtliche Veränderung der Eigenschaften bemerkte man auch oft an Körpern, welche nicht krystallisiert sind, oder bei denen doch die Krystallgestalt unbestimmt. So besitzt das Schwefelquecksilber, welches man durch Fällung einer Auflösung von Quecksilbersublimat mit Schwefelwasserstoff erhält, eine schwarze Farbe, während das sublimierte, und das durch Schütteln von Quecksilber mit einer Auflösung von Kaliumpersulfuret bereitete Schwefelquecksilber, der Zinnober, die bekannte rothe Farbe darstellen. Erhitzt man aber den Zinnober so stark, dass Schwefel aus demselben zu entweichen beginnt, und wirft man ihn dann schnell in kaltes Wasser, so wird er wieder schwarz; bei langsamem Erkalten bleibt er roth. Gleichwohl hat das Schwefelquecksilber im schwarzen Zustande ganz dieselbe Zusammensetzung wie im rothen Zustande. Frisch sublimirtes Quecksilberjodid besitzt eine lebhaft gelbe Farbe, und kann diese bisweilen lange Zeit hindurch behalten; aber

gewöhnlich ändert sich beim Erkalten das Gelb in ein schönes Scharlach um, und durch Drücken lässt sich diese Umänderung augenblicklich bewerkstelligen. Das durch Fällung eines Antimonoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff erhaltene Schwefelantimon kann durch Erhitzen bis zum Schmelzpunkte des Zinns von allem Wasser, welches es enthält, befreit werden, ohne seine eigenthümliche rothbraune Farbe zu verlieren; aber wenn man es ein wenig über diese Temperatur erhitzt, so schrumpft es zusammen, und wird schwarz und metallglänzend wie das unlösliche Schwefelantimon, ohne dass dabei ein Gewichtsverlust stattfindet. Wird, auf der andern Seite, dieses schwarze Schwefelantimon stark erhitzt in Wasser geworfen, so verliert es seinen Metallglanz und bekommt ziemlich wieder das Ansehen des durch Fällung erhaltenen Schwefelantmons¹⁾. Die salpetrigsauren Salze sind bald weiss, bald gelb; und aus einer Auflösung von schwefelsauren Manganoxydul schießen oft gleichzeitig farblose und rothe Krystalle dieses Salzes an, welche eine ganz gleiche Zusammensetzung zeigen.

Dergleichen Verschiedenheiten der Farbe sind permanent, und dürfen nicht mit den von der Temperatur abhängigen Farbenveränderungen verwechselt werden: so ist das Zinkoxyd im stark erhitzten Zustande citrongelb, bei niederer Temperatur aber milchweiss; Quecksilberoxyd ist in höherer Temperatur viel röther als in niederer, und zweifach chromsaures Kali, das in Krystallen roth ist, wird beim Schmelzen ganz schwarz. Selbst im gasförmigen Zustande können Körper vorübergehende Veränderungen dieser Art erleiden, so ist z. B. der bei mittlerer Temperatur orangefarbene Dampf der salpetrigen Säure unter 0° fast farblos und in höherer Temperatur viel dunkler.

Die glasähnliche Beschaffenheit, der glasige oder

1) Es ist wahrscheinlich, dass das schwarze Schwefelquecksilber und das rothbraune Schwefelantimon amorph sind; siehe weiter unten.

amorphe (gestaltlose) Zustand, welchen einige starre Körper annehmen können, ist eine bemerkenswerthe Modification der starren Form. Die Körper sind in diesem Zustande nicht krystallisiert, sie zeigen beim Zerbrechen gekrümmte, keine ebenen Flächen, oder ihr Bruch ist, in der Sprache der Mineralogen, *muschlig*. Die Abneigung oder Unfähigkeit zu krystallisiren, welche die Ursache ist, dass die Körper zu einem Glase erstarren, tritt bei einigen Körpern mehr hervor als bei andern; sie zeigt sich besonders bei der Phosphorsäure und Borsäure, und deren Verbindungen. Das zweifach phosphorsaure und das zweifach arsensaure Natron besitzen fast ganz gleiche Eigenschaften, wenn aber beide geschmolzen sind, so erstarrt das erste beim Erkalten zu einem durchsichtigen farblosen Glase, das zweite zu einer weißen undurchsichtigen krystallinischen Masse. Das phosphorsaure Salz entlässt beim Erstarren in gleicher Zeit merkbar weniger Wärme als das arsensaure, weil es in dem glasigen Zutsande wahrscheinlich einen Anteil seiner Flüssigkeitswärme, d. h. seiner latenten Wärme, in einem Zustande von chemischer Verbindung zurückhält. Keine der Verbindungen der Kieselsäure mit einer Base, das ist: kein nur Eine Base enthaltendes Silicat, erstarrt nach dem Schmelzen zu einem Glase, nur allein sehr basisches Bleisilicat ausgenommen; sie krystallisiren alle. Wird aber ein Gemenge dieser Silicate geschmolzen, so zeigt dasselbe eine eigenthümliche Klebrigkeit und Zähigkeit, es scheint die Fähigkeit zu krystallisiren verloren zu haben, und bildet beständig ein Glas. Unser gewöhnliches Glas besteht aus solchen Gemengen von Silicaten. Das Glas wird bisweilen entglast, wenn man es längere Zeit hindurch in der Hitze weich erhält, in Folge der Trennung der Silicate von einander und deren Krystallisation, und es ist bekannt, dass Glas von sehr einfacher Zusammensetzung zu dieser Veränderung am meisten geneigt ist. Wahrscheinlich unterscheiden

sich alle Körper im glasigen und im krystallisirten Zustande durch die Menge der gebundenen Wärme, welche sie enthalten, wie dies für diese beiden Zustände am geschmolzenen Zucker beobachtet worden ist. (Seite 50) ¹⁾.

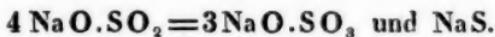
Frisch geschmolzene und frisch sublimirte arsenige Säure stellt sich als ein durchsichtiges, schwach gelbliches Glas dar, aber mit der Zeit wird sie allmälig von selbst undurchsichtig und milchweiss (emailähnlich). Die Umänderung fängt an der Oberfläche an, schreitet nach der Mitte zu vorwärts, und es vergehen oft Jahre ehe sie in grossen Massen vollendet ist. Die arsenige Säure ist dann nicht mehr glasig, sie ist in eine Menge kleiner Krystalle umgeändert, woher ihre Undurchsichtigkeit röhrt, und ihre Dichtigkeit und Auflöslichkeit sind zugleich verändert worden. Der Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand kann aber auch plötzlich stattfinden, und es zeigt sich dann eine von

- 1) Die hier citirte Stelle ist die folgende: — Es ist bekannt, daß der Zucker als ein durchsichtiger und farbloser Körper, der im Aeußern dem Glase gleicht (Gerstenzucker, Bonbon), und als eine weisse, undurchsichtige, körnig krystallinische Masse (Hutzucker) erhalten werden kann. Der Uebergang aus dem glasigen (amorphen, gestaltlosen) Zustande in den krystallinischen ist von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet, was den Naturforschern entgangen zu seyn scheint. Läßt man geschmolzenen Zucker bis auf ungefähr 38° C. abkühlen, und zieht man ihn dann, während er noch weich und zähe ist, rasch und öfters aus, indem man ihn stets doppelt zusammenlegt, bis er endlich aus einer Masse von Fäden besteht, so steigt die Temperatur so hoch, daß sie der Hand unerträglich wird. Mittelst des Thermometers fand ich, daß sich in einer beträchtlichen Masse in weniger als zwei Minuten die Temperatur von 40° auf 80° C. erhob. Nach diesem Freiwerden von Wärme bildet der Zucker beim Abkühlen nicht mehr eine glasartige Masse, sondern er besteht dann aus kleinen Körnern von Perlglanz. Dieselbe Veränderung kann auch allmälig erfolgen, so z. B. wenn ein Stück Gerstenzucker oder ein Bonbon mit der Zeit weiss und undurchsichtig wird, aber wir haben dann kein Mittel, um dabei das Freiwerden der latenten Wärme, von welcher diese Umänderung abhängig ist, zu erkennen.

H. Rose beobachtete interessante Erscheinung. Die glasige (amorphe) arsenige Säure scheint sich in verdünnter siedender Salzsäure ohne Veränderung aufzulösen, aber beim Erkalten setzt die Auflösung Krystalle von der undurchsichtigen Säure ab, und es zeigt sich ein, im Dunkeln bemerkbarer, Lichtschein bei der Bildung eines jeden Krystals. Dieser Lichtschein ist von dem Uebergange aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand abhängig, und zeigt diesen Uebergang an; denn man bemerkt ihn nicht, wenn man anstatt der glasigen arsenigen Säure schon undurchsichtige Säure in der Salzsäure auflöst und auf gleiche Weise krystallisiren lässt. Eine noch grössere Veränderung als die eben beschriebenen Veränderungen wird in gewissen Körpern durch Erhitzen derselben ohne irgend eine entsprechende Veränderung ihrer Zusammensetzung, bewirkt. Einige Metalloxyde, z. B. die Alaunerde, das Chromoxyd, das Zinnoxyd, verlieren ihre Auflöslichkeit in Säuren, wenn man sie bis zum Rothglühen erhitzt. Dasselbe findet bei mehreren Salzen statt, z. B. bei einigen phosphorsauren, antimonsauren und kieselsauren Salzen. Alle diese Körper enthalten chemisch gebundenes Wasser in dem Zustande, wo sie in Säuren sehr leicht auflöslich sind; dieses Wasser wird bei erhöhter Temperatur ausgetrieben, aber im Allgemeinen vor der Temperatur, bei welcher sie die Auflöslichkeit verlieren, so dass dieser Wassergehalt nicht die alleinige Ursache der Auflöslichkeit seyn kann. Berzelius beobachtete zuerst eine an dergleichen Körpern, wenn man sie der Einwirkung der Hitze aussetzt, beim Uebergange aus dem auflöslichen in den unauflöslichen Zustand, oft wahrnehmbare Erscheinung. Sie fangen nämlich plötzlich an zu glühen und zu leuchten, indem in Folge von Wärmeentlassung ihre Temperatur über die Temperatur der Gefäße steigt, in denen sie erhitzt werden. Das seltene Mineral Gadolinit bietet ein schönes Beispiel einer solchen Veränderung dar. Wird dasselbe

erhitzt, so scheint es zu brennen, es giebt Licht aus und wird gelb, aber erleidet keinen Gewichtsverlust. Viele Körper zeigen ein schwaches Leuchten (Phosphorescenz) beim Erhitzen, das zu der erwähnten Veränderung in keiner Beziehung steht, und davon unterschieden werden muss.

Hinsichtlich dieser Veränderungen der Körper, welche so tief in ihre chemischen Eigenschaften eingreifen, kann als gewiss angenommen werden, dass die Körper nach dieser Veränderung eine gewisse Quantität Wärme nicht mehr enthalten, die sie vor derselben in einem gebundenen oder latenten Zustande enthalten haben müssen. Es wird kein wägbarer Bestandtheil entfernt, nur dieser Verlust an Wärme (Wärmestoff) findet statt. Es ist wahr, dass in einigen dieser Körper gleichzeitig eine andere Lagerung der kleinsten Theile vor sich gehen kann, wie z. B. in dem schweflighauren Natron, das sich beim Erhitzen ohne Gewichtsverlust in ein Gemenge von schwefelsaurem Natron und Schwefelnatrium umändert:



Aber es wird schwierig seyn eine Erklärung dieser Art den Oxyden, z. B. der Alaunerde und dem Zinnoxydul, die nämlich nur zwei Bestandtheile enthalten, anzupassen. Der beobachtete Wärmeverlust wird die nöthige Erklärung geben, wenn wir annehmen wollen, dass die Wärme so gut wie die wägbaren Elemente ein Bestandtheil der Körper seyn kann. Da hienach z. B. das Chromoxyd im auflöslichen Zustande mehr gebundene Wärme als im unauflöslichen enthält, so kann es in jenem Zustande als ein höheres Calorid angesehen werden, und es können sich hier Verbindungen in mehren Verhältnissen eben so gut wie bei den wägbaren Stoffen zeigen, es können Calorüre und Caloride so gut wie Chlorürre und Chloride existiren. Es ist zu bedauern, dass unsere Kenntniß über die Wärme, als Bestandtheil der

Körper, außerordentlich beschränkt ist; das bestimmte Verhältniss, nach welchem die Wärme in das Eis und in andere starre Körper beim Schmelzen, ferner in den Wasserdampf und in andern Dämpfen bei der Verdampfung eingeht, ist ermittelt worden, und eben so die Menge an Wärme, welche bei der Verbrennung mehrerer Körper entwickelt wird, die sich ebenfalls als eine bestimmte ergeben hat. Aber über den Einfluß, welchen Zugabe oder Wegnahme von Wärme auf die chemischen Eigenschaften eines Körpers haben, lassen sich bis jetzt nur Vermuthungen aufstellen. Die eben betrachteten Erscheinungen scheinen die Annahme zu verlangen: daß die Wärme ein wirklicher Bestandtheil der Körper sey, der die Eigenschaften derselben sehr beträchtlich modifiziren könne. Wollen wir dies nicht zugestehen, so müssen wir ein wichtiges Gesetz der Physik aufgeben, nämlich das Gesetz: *dass keine Veränderung der Eigenschaften ohne Veränderung der Zusammensetzung möglich ist.* Geben wir aber zu, daß die Wärme ein chemischer Bestandtheil der Körper seyn könne, dann dürfen wir die Lösung der jetzt stattfindenden Schwierigkeit erwarten; denn nichts ist gewisser als: *dass eine Veränderung der Zusammensetzung irgend eine Veränderung der Eigenschaften zur Folge haben wird.* Die Wärme verbindet sich dann in bestimmten Verhältnissen mit den Körpern, und so als Bestandtheil der Körper betrachtet, darf man sie nicht mit der specifischen Wärme derselben oder deren Capacität für fühlbare Wärme verwechseln, welche vielleicht in gar keiner Beziehung zu dieser chemisch gebundenen Wärme steht.

XV. *Ueber den bleioxydhaltigen Arragon von Tarnowitz.*

(Aus einem Schreiben des Prof. Kersten.)

Prof. Breithaupt hatte mir Arragon von Tarnowitz mit dem Wunsche übergeben, dieses Mineral näher zu untersuchen, indem das spec. Gewicht desselben 2,995, also höher, als das des Arragons von andern Fundorten sey.

Ich hatte bereits diese Untersuchung beendigt und das Resultat derselben Prof. Breithaupt und Mehren mitgetheilt, als ich das neueste Heft Ihrer Annalen erhielt, worin eine Analyse dieses Minerals von Herrn Böttger enthalten ist. Unsere beiderseitigen Analysen stimmen in qualitativer Hinsicht vollkommen überein, und auch ich konnte in dem gedachten Arragon keinen Strontian auffinden, dagegen fand ich den Gehalt desselben an kohlensaurem Bleioxyde zu 2,19 Proc., während Böttger 3,859 Proc. erhalten hat. — Es scheint sonach, als sey der Bleioxydgehalt in diesem Arragon veränderlich, eben so wie es mit dem Strontiangehalte der strontianhaltigen Arragone der Fall ist, in denen Stromeyer bekanntlich 0,5 bis 4,01 Proc. koblenzauren Strontian fand.

Ein leichtes Erkennungsmittel des bleioxydhaltigen Arragons ist, daß derselbe, nach dem Glühen, mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen, anfänglich roth, dann schwarz gefärbt wird.

XVI. *Ueber das Knistersalz von Wieliczka;*
von Heinrich Rose.

Berzelius¹⁾ hat zuerst auf den Unterschied des Kry-
 stall- und des Decrepitationswassers in den Salzen auf-
 merksam gemacht. Wenn Salze, die kein chemisch ge-
 bundenes Wasser enthalten, aus einer wässrigen Lösung
 krystallisiren, so können sie, nach ihrer verschiedenen
 Gröfse, kleinere oder gröfsere Mengen von der Mutter-
 lauge aufnehmen; sie können durch's Trocknen dieselbe
 nicht verlieren, da sie vom Salze eingeschlossen ist.
 Wird das Salz so stark erhitzt, dass das Wasser sich
 in Gas verwandeln kann, so werden die Krystalle ge-
 sprengt, eine Erscheinung, welche man bekanntlich das
 Verknistern nennt. Das Wasser, welches unter Ver-
 knistern aus den Salzen davon geht, kann nicht Kry-
 stallwasser seyn; denn dieses fängt beim Erhitzen der
 Krystalle von der Oberfläche derselben an zu entwei-
 chen, und lässt, wenn die Krystalle nicht schmelzen,
 Löcher und Kanäle zurück, durch welche das aus dem
 Innern sich verflüchtigende Wasser fortgehen kann, ohne
 den Krystall zu zersprengen. Sehr häufig haben die er-
 hitzten Krystalle, nachdem sie ihr Krystellwasser verlo-
 ren haben, die Form der wasserhaltigen behalten; Aster-
 krystalle bildend²⁾.

1) Gilbert's Annalen, Bd. XXXX S. 241.

2) Sehr schöne Asterkrystalle kann man besonders durch Erhitzen des krystallisirten zweifach kohlensauren Kalis darstellen, welches dabei sein Wasser und die Hälfte der Kohlensäure abgibt, und nach dem Erhitzen aus trocknem einfach kohlensaurem Kali besteht, das aber die Form des Bicarbonats beibehalten hat. Wegen der Zerfließlichkeit des einfachen Carbonats halten sich indessen diese Asterkrystalle nicht an der Luft.

Die meisten Salze, welche beim Erhitzen verknistern, enthalten kein Krystallwasser, jedoch verknistern einige Salze mit Krystallwasser, aber nur solche, die sehr wenig davon enthalten, wie das zweifach kohlensaure Kali, Weinstein, neutrales essigaures Kupferoxyd u. s. w. Das Verknistern bei diesen Salzen ist aber immer sehr schwach.

Es ist bekannt, daß das Kochsalz, wie es durch unsere Salinen geliefert wird, beim Erhitzen verknistert; besonders heftig ist dieses Verknistern bei den grob kry stallinischen Arten desselben. Das Kochsalz unterscheidet sich durch das Verknistern beim Erhitzen bestimmt von dem in der Natur vorkommenden Steinsalz, das beim Erhitzen nicht verknistert.

Dieser Unterschied zwischen Kochsalz und Steinsalz scheint mir in geologischer Beziehung wichtig zu seyn. Es wird dadurch bewiesen, daß das Steinsalz nicht durch Verdunstung aus einer wässrigen Lösung sich gebildet haben kann, sondern daß es entweder, wie geschmolzene Gebirgsmassen, im feurig flüssigen Zustande aus Spalten hervorgedrungen ist, oder zum Theil auch wohl, wie am Vesuv, sublimirt seyn kann. Dies erklärt zugleich, daß Steinsalz in allen secundären Formationen vorkommt. Bekanntlich ist diese Hypothese schon vor längerer Zeit durch die HH. Joh. v. Charpentier und Leop. v. Buch aufgestellt worden¹).

Es giebt indessen ein Steinsalz, das beim Erhitzen verknistert. Es kommt zu Wieliczka vor, und ist durch Hrn. Boué zuerst bekannter geworden, der eine Probe davon Hrn. Dumas zur Untersuchung übersandte²).

Dieses Steinsalz unterscheidet sich von dem verknisternden Kochsalze dadurch, daß es nicht nur beim Erhitzen, sondern auch bei seiner Auflösung in Wasser

1) Poggendorff's Annalen, Bd. III S. 75.

2) Ebendaselbst, Bd. XVIII S. 601.

verknistert. In dem Maafse, dass es sich im Wasser auflöst, entwickeln sich unter Verknistern Gasblasen. Offenbar ist dieses Gas in einem sehr verdichteten Zustande im Salze eingeschlossen, und ist die Ursach, dass dasselbe sowohl beim Erhitzen, als auch bei der Auflösung im Wasser verknistert.

Dumas fand, dass das aus diesem Steinsalze erhaltenen Gas, mit Sauerstoff gemengt, wie Wasserstoffgas detonirt; vermuthet aber in demselben noch einen Gehalt von Kohlenstoff. Es standen ihm wahrscheinlich nur zu geringe Mengen des Salzes zu Gebote, um genauer das in demselben enthaltene Gas zu untersuchen.

Hr. Prof. Zeuschner in Krakau hatte die Güte, mir grössere Mengen des Knistersalzes von Wieliczka zu überschicken, wodurch ich in den Stand gesetzt wurde, die Untersuchungen des Hrn. Dumas zu wiederholen und zu bestätigen.

Das mir übersandte Steinsalz hat neben dem bekannten Kochsalzgeschmack einen schwachen bituminösen. Beim Erhitzen verknistert es sehr stark; es kann dabei, wenn das Salz durch längeres Erwärmen von aller anhängenden Feuchtigkeit vollständig befreit worden ist, kein entweichendes Wasser wahrgenommen werden. Die Erscheinung des Decrepitirens röhrt daher nur von dem Entweichen des Gases her.

Beim Verknistern durch's Erhitzen, obgleich dasselbe sehr gewaltsam geschieht, zerspringen die Stücke des Salzes nicht in so kleine Theilchen, wie dies bei Kry stallen des aus wässrigen Auflösungen krystallisierten Kochsalzes der Fall ist. Grössere Stücke des Steinsalzes behalten sehr häufig nach dem Verknistern ihre Form, nur bemerkt man deutlich opalisirende parallele Streifen in der Richtung der Blätter, die offenbar Spaltungen sind, aus denen das Gas entwichen ist. — Löst man das verknisterte Salz in Wasser auf, so verknistert es beim Auflösen nicht, wenn es vorher hinreichend erhitzt wor-

den war. Setzt man das Knistersalz sehr lange einer mäfsigen Hitze aus, bei welcher es noch nicht verknistern kann, so decrepitirt es nicht oder nur schwach beim stärkeren Erhitzen. Das Verknistern des Salzes ist am stärksten, wenn man es plötzlich stark erhitzt.

Wird das nicht erhitzte Salz mit Wasser übergossen, so löst es sich unter Entwicklung von Gasblasen und Verknistern auf, doch ist dieses Verknistern lange nicht so stark und gewaltsam, wie das durch Erhitzen bewirkte. Wenn das unaufgelöste Salz mit einer concentrirten Auflösung desselben umgeben ist, so hört das Verknistern, aber auch das Auflösen auf.

Unter dem Mikroskop kann man keine Höhlungen im Salze wahrnehmen. Benetzt man es mit Wasser, so sieht man, daß wenn durch Auflösen die Lamellen des Salzes dünner werden, innerhalb derselben kleine Gasblasen entstehen, welche nach der Richtung der Blätter das Salz sprengen (wodurch das Geräusch beim Verknistern hervorgebracht wird), und aus den entstandenen Spaltungen entweichen.

Die Stücke des Knistersalzes, welche klar und durchsichtig sind, verknistern beim Auflösen eben so wie die wolkigen, nicht durchsichtigen.

Dumas hat schon einen Versuch über die Menge des beim Auflösen entweichenden Gases, freilich mit nur sehr kleinen Mengen des Salzes, angestellt. Nach ihm gaben $1\frac{1}{2}$ Cubikcentimeter des Salzes 0,7 Cubikcentimeter, also die Hälfte des Volumens, Gas.

Ich übergoss das Salz mit ausgekochtem Wasser in einem Gefäß, das damit ganz vollständig angefüllt worden war. Dasselbe stand vermittelst einer Gasableitungs-röhre mit dem Quecksilberapparate in Verbindung, welche ebenfalls mit Wasser angefüllt war. Das sich entwickelnde Gas wurde über Quecksilber aufgefangen. Hörte die Gasentwicklung auf, weil das unaufgelöste Salz mit einer concentrirten Auflösung umgeben war, so wurde

durch Kochen letztere mit dem übrigen Wasser vermischt, womit so lange fortgefahren wurde, bis das Salz vollständig aufgelöst worden war. Das Gas wurde darauf vollständig getrocknet und seinem Volumen nach bestimmt.

In drei Versuchen erhielt ich folgende Resultate:

I.	4	Loth	des	Salzes	gaben	4	Cub.	Cent.	Gas
II.	7	-	-	-	-	13	-	-	-
III.	7	-	-	-	-	22	-	-	-

Man sieht hieraus, dass die verschiedenen Stücke des Salzes nicht gleiche Mengen des Gases geben. Hat man das Knistersalz lange aufbewahrt, besonders an einem nicht sehr trocknen Orte, so scheint es bei der Auflösung bedeutend weniger Gas zu geben.

Das Resultat des dritten Versuchs stimmt übrigens sehr gut mit dem von Dumas gefundenen überein. Denn da das spec. Gewicht des Steinsalzes 2,2 gegen Wasser ist, so nehmen 7 Loth davon (=102,31 Grm.) einen Raum von 46,5 Cub. Cent. ein, was nur etwas mehr als das Doppelte von dem des erhaltenen Gases ist.

Mit Sauerstoffgas gemischt verpufft das erhaltene Gas vermittelst des elektrischen Funkens ziemlich heftig und mit einem lebhaften Lichte. Der Rückstand nach der Verpuffung enthält Kohlensäuregas, das durch Kalhydrat absorbiert werden kann.

Ich habe versucht das erhaltene Gas quantitativ zu analysiren, indem ich es mit Sauerstoffgas verpuffte, und das gebildete Wasser und die Kohlensäure bestimmte; die geringe Menge des erhaltenen Gases, und die grossen Fehler, die bei dieser Art von Analysen möglich sind, erlauben indessen keine genaue Bestimmung der Bestandtheile.

Bei einem Versuche waren die Resultate folgende: 7,75 C.C. Gas wurden mit 10 C.C. Sauerstoffgas verpufft. Der Rückstand nach der Verpuffung betrug 9,75 C.C., also der gebildete Wasserdampf 8,0 C.C. Nach

der Behandlung mit trocknem Kalihydrat blieben 6,0 C.C. zurück, also waren 3,75 C.C. Kohlensäuregas absorbirt worden. Die rückständigen 6,0 C.C., mit 12,75 C.C. Wasserstoffgas verpufft, hinterliessen 9,25 C.C., es waren also 9,5 C.C. verschwunden, worin 3,17 C.C. Sauerstoffgas seyn mussten. Diese 3,17 von den 6,0 abgezogen, geben 2,83 C.C. eines Gases, das wohl nur Stickstoffgas seyn konnte, und vielleicht von atmosphärischer Luft herrührte.

Es hatten also $7,75 - 2,83 = 4,92$ brennbare Gase $10,0 - 3,17 = 6,83$ Sauerstoff verzehrt, und 3,75 Kohlensäure und 8,0 Wasser gebildet.

Wenn man aus diesen Angaben die Bestandtheile des Gasgemenges nach den von Poggendorff gegebenen Formeln¹⁾ zu berechnen versucht, so stimmen noch am besten die beiden Voraussetzungen, dass das Gemenge enthalte: 1) entweder Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas und ölbildendes Gas, oder 2) Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas und Sumpfgas (CH_4).

Die erste Voraussetzung giebt:

Wasserstoffgas	2,92
Kohlenoxydgas	0,25
Oelbildendes Gas	1,75
	4,92.

Diese hätten verzehrt Sauerstoff	6,83
— — gebildet Kohlensäure	3,62
— — — Wasser	6,42

Die zweite Voraussetzung giebt:

Wasserstoffgas	1,17
Kohlenoxydgas	0,84
Sumpfgas	2,91
	4,92.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXVI S. 622.

Diese hätten verzehrt: Sauerstoff	6,82
— — gebildet: Kohlensäure	3,75
— — — Wasser	6,99.

Man sieht, daß die gefundene Wassermenge für beide Voraussetzungen zu gross ist. Vielleicht mag es erlaubt seyn, den brennbaren Theil des Gases für Sumpfgas zu halten, dann wären indessen die Kohlensäure und das Wasser, noch mehr aber der verzehrte Sauerstoff, zu klein gefunden worden, da bekanntlich das Sumpfgas zur Verbrennung das doppelte Volum von Sauerstoffgas gebraucht, und dabei das einfache Volum von Kohlensäure und das doppelte von Wasser erzeugt.

Wenn indessen das aus dem Knistersalze erhaltene Gas wirklich aus Sumpfgas oder einem ähnlichen Kohlenwasserstoff besteht, so ist dasselbe in dem Salze wahrscheinlich so verdichtet, daß es bei dieser Verdichtung flüssig oder fest ist, beim gewöhnlichen Drucke der Luft aber gasförmig wird. Daher verknistern die durchsichtigen Stücke des Salzes eben so wie die undurchsichtigen.

Bei einer Wiederholung des Versuchs erhielt ich aus 9,75 C.C. des aus dem Steinsalze erhaltenen Gases, nachdem sie durch Hinzufügung von 25,75 C.C. Sauerstoffgas verpufft worden waren, einen Rückstand von 25,75 C.C.: das gebildete Wasser betrug also 9,75 C.C. Durch Behandlung mit Kali wurden davon 4,75 C.C. Kohlensäure absorbirt, das übrige Gas wurde nicht ferner untersucht. — Die erhaltene Menge von Wasser und von Kohlensäure stimmt mit den aus dem ersten Versuche erhaltenen Resultaten ziemlich überein.

Das Knistersalz von Wieliczka scheint mir in gewisser Hinsicht von Interesse zu seyn. Eine grosse Menge von den in der Natur sich findenden Mineralien, besonders von denen, welche in Gängen vorkommen, zeigen ähnliche Eigenschaften. Kalkspath¹⁾, Spatheisenstein, Fluss-

1) Nur die undurchsichtigen Arten des Kalkspates verknistern beim Erhitzen; der durchsichtige isländische Doppelspath verknistert nie.

spath, Bleiglanz, Fahlerze, Kupferkies, Schwefelkies und eine grosse Menge anderer Schwefelmetalle, so wie noch anderer Mineralien verknistern häufig beim Erhitzen, und zwar oft mit grosser Heftigkeit, was Jedem bekannt seyn muss, der sich mit Löthrohruntersuchungen beschäftigt. Aber eben so häufig verknistern dieselben Mineralien beim Erhitzen nicht, so dass man unmöglich bei einer Stufe eines Minerals vorher bestimmen kann, ob es beim Erhitzen verknistere oder nicht. Beim Verknistern entweicht, wenn die Mineralien durch Erwärmen vollständig getrocknet worden sind, wie beim Knistersalze, gewöhnlich keine Feuchtigkeit, so dass man ähnliche Schlüsse auch von diesen Mineralien machen und mit Sicherheit behaupten kann, dass sie nicht aus wässrigen Auflösungen sich abgesetzt haben. Vielleicht röhrt das Verknistern, wie beim Knistersalze, von eingeschlossener Luft her, die aber nicht von gewöhnlicher Dichtigkeit seyn kann, weil in diesem Falle das Verknistern nicht mit Heftigkeit geschehen kann, sondern die in einem comprimirten Zustand in den Mineralien enthalten seyn muss, obschon beim Auflösen des Kalkspathes und des Spath-eisensteins in Säuren kein Verknistern, wie beim Auflösen des Knistersalzes in Wasser, bemerkt werden kann. Es ist gewifs mit sehr vielen Schwierigkeiten verknüpft, diese Luft aufzufangen und ihrer Zusammensetzung nach zu bestimmen, da es für diese Mineralien entweder kein leichtes und einfaches Auflösungsmittel giebt, wie es das Wasser für das Steinsalz ist, oder bei der Auflösung eine zu grosse Menge von anderen Gasarten entwickelt wird, wie bei der Auflösung des Kalkspaths und des Spath-eisensteins in Säuren ¹⁾.

1) Arragonit giebt beim Erhitzen und Verknistern, wobei er bekanntlich zerfällt, Decrepitationswasser, wodurch er sich vom Kalkspath unterscheidet, so dass Stromeyer bei seinen Untersuchungen über den Arragonit einen Wassergehalt in demselben annahm, und als einen wesentlichen chemischen Unterschied desselben vom Kalkspath nicht nur den Gehalt von kohlensaurer Strontianerde, sondern auch

Diese Erscheinungen des Verknisterns bei gewissen Mineralien beweisen, dass bei der Bildung derselben andere Umstände stattfanden, als bei der Bildung von solchen Krystallen, in deren Höhlungen Flüssigkeiten, namentlich Wasser und steinölarlige Producte, eingeschlossen sind. Bekanntlich sind diese von H. Davy und Brewster untersucht worden; ersterer hat gefunden, dass die in den Höhlungen mit dem Wasser eingeschlossene Luft in einem sehr verdünnten Zustande sey. Die Bildung dieser Krystalle, welche wohl fast alle zu den Bergkrystallen gehören, geschah daher bei Gegenwart von Wasser und bei einer Temperatur, in welcher daselbe gasförmig war.

XVII. Ueber die Zusammensetzung des Petalit und Spodumen; von Robert Hagen.

Neueren Untersuchungen von Berzelius zufolge muss das von Arfvedson für das Lithium aufgestellte Atomgewicht = 172,757 ¹⁾ in 80,375 ²⁾ umgeändert werden. Obwohl die Formeln der lithionhaltigen Mineralien hierdurch augenscheinlich eine bedeutende Umänderung erleiden müssen, so ist doch eine solche bis jetzt noch nicht mit ihnen vorgenommen worden; ich habe daher die beiden lithionhaltigsten Fossilien, Petalit und Spodumen, neuen Analysen unterworfen, und es mir zugleich

den vom Wasser angab (Stromeyer's Untersuchungen, Bd. I S. 30). Aber aus den Versuchen meines Bruders (Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXII S. 353) geht hervor, dass Arragonit sich nur aus wässrigen heißen Auflösungen krystallisiert abgesetzt haben kann, da er sich durch Erhitzung in Kalkspath verwandelt.

1) *Afhandlingar i Kemi, Fysik och Mineralogie*, VI, p. 145.

2) *Berzelius's Jahresbericht*, 10.

zur Aufgabe gemacht, die Ursache aufzufinden, die eine so große Verschiedenheit in den Angaben über das Atomgewicht des Lithiums veranlaßt hatte.

Die Analysen verstattete mir Hr. Prof. H. Rose in seinem Laboratorio anzustellen, und Hr. Prof. G. Rose hatte die Güte, mich mit dem zu den Untersuchungen nothwendigen Material zu versorgen.

Petalit.

Die einzigen Analysen, die wir von diesem Fossil besitzen, röhren von Arfvedson her, der es aus:

Kieselerde	79,212
Thonerde	17,225
Lithion	5,761
	102,198.

bestehend fand, und dafür die mineralogische Formel $LS^6 + 3AS^3$ aufstelle.

Zur Bestimmung der in dem Petalit enthaltenen Kieselerde und Thonerde schmolz ich 3,003 Gr. des fein gepulverten und geschlämmtten Minerals mit dem Drei-fachen seines Gewichtes an kohlensaurem Natron, und indem ich die geschmolzene Masse nach der üblichen Methode behandelte, erhielt ich: 2,319 Gr. Kieselerde und 0,516 Gr. Thonerde, was, auf 100 Th. berechnet,

Kieselerde	77,222
Thonerde	17,216

giebt. Von Kalkerde und Talkerde zeigte sich der Petalit frei.

Um die Menge des in dem Petalit enthaltenen Alkalis zu bestimmen, übergoss ich 2,669 Gr. des fein gepulverten und geschlämmtten Minerals mit rauchender Fluorwasserstoffsäure, die jedoch nur 2,303 Gr. auflöste. Aus dieser Auflösung, die ich auf die gewöhnliche Weise behandelte, erhielt ich 0,396 Gr. Thonerde und 0,354 Grm. schwefelsaures Alkali, das, nach Arfvedson, reines

schwefelsaures Lithion seyn sollte; letzteres löste ich in Wasser auf und bestimmte den Schwefelsäuregehalt desselben durch Fällung mit essigsaurem Baryt. Dadurch erhielt ich 0,697 Gr. schwefelsauren Baryt = 0,239 Gr. Schwefelsäure, was für die Zusammensetzung dieses Salzes in 100 Th. giebt:

Schwefelsäure	67,79
Basis	32,21
	100,00.

Vergleicht man dieses Resultat mit den von Arfvedson für eben dasselbe Salz gefundenen, so sieht man, daß beide so genau wie möglich mit einander übereinstimmen. Arfvedson fand es nämlich in zwei Versuchen bestehend aus:

	I.	II.
Schwefelsäure	68,65	68,17
Lithion	31,35	31,83
	100,00	100,00

und berechnete hieraus das Atomgewicht des Lithiums zu 172,75.

Da aber, nach Berzelius, das Atomgewicht des Lithiums = 80,375 ist, so war es mir mehr als wahrscheinlich, daß dieses schwefelsaure Salz außer Lithion noch eine andere Basis enthalte. Bevor ich jedoch zur genauen Untersuchung dieses Salzes schritt, wollte ich mich noch selbst von der Richtigkeit des Atomgewichtes überzeugen. Zu diesem Ende bereitete ich mir aus reinem kohlensauren Lithion schwefelsaures Lithion, ließ dieses krystallisiren, und wandte die größten Krystalle desselben zur Analyse an. 1,002 Gr. dieser Krystalle wogen, nachdem sie längere Zeit hindurch einer erhöhten Temperatur ausgesetzt waren, = 0,852 Gr., und hatten demnach = 0,150 Gr. an Wasser verloren. Die Krystalle, die hiebei ihre Durchsichtigkeit eingebüßt hat-

ten, wurden nun in Wasser gelöst und mit Chlorbarium versetzt, wodurch = 1,8195 Gr. schwefelsauren Baryts = 0,6254 Gr. Schwefelsäure erhalten wurden.

Es waren demnach von 1,002 Grm. schwefelsauren Lithions erhalten:

Wasser	0,150
Schwefelsäure	0,6254
Lithion als Verlust	0,2266
	1,0020

was, auf 100 Th. berechnet, giebt:

		Sauerstoff.
Wasser	14,970	13,30
Schwefelsäure	62,417	37,30
Lithion	22,613	12,43
<hr/>		100,000.

Berechnet man hienach das Atomgewicht des Lithiums, so findet man dieses = 81,566, was mit dem von Berzelius gefundenen = 80,375 recht nahe übereinstimmt. Die Formel für das schwefelsaure Lithion wird demnach = Li S + H.

Es unterlag daher jetzt keinem Zweifel, dass das bei der Analyse des Petalits erhaltene schwefelsaure Salz nicht reines schwefelsaures Lithion sey, sondern außer Lithion noch Kali oder Natron, vielleicht auch beide, enthalte. Um die Gegenwart dieser Basen auf directem Wege nachzuweisen, wurde auf folgende Art verfahren. Die bei der Bestimmung des Schwefelsäuregehalts des 0,354 Gr. schwefelsauren Salzes vom Petalit durch essigsauren Baryt erhaltene Flüssigkeit wurde zur Prüfung auf Kali angewandt. Da diese Flüssigkeit, außer den essigsauren Alkalien, noch essigsauren Baryt enthielt, so wurde sie zur Trockne eingedampft, und dann so lange gebrannt, bis die essigsauren Salze in kohlensaure umge-

wandelt waren; worauf die kohlensauren Alkalien von dem kohlensauren Baryt durch Auflösen in kochendem Wasser und Filtration geschieden wurden. Die kohlensauren Alkalien wurden darauf in Chlormetalle umgewandelt, zur Trockne eingedampft, geglüht und dann in der geringst möglichen Menge von siedendem Wasser gelöst; worauf sie zuerst mit starkem Alkohol vermischt und dann eine Auflösung von Platinchlorid hinzugesetzt wurde, die jedoch selbst nach mehrtägigem Stehen keinen Niederschlag verursachte, und daher das Salz als frei von Kali erwies.

Es war demnach jetzt gewiss, dass das schwefelsaure Salz, außer Lithion, noch Natron enthalte, und wiewohl ich die Menge des Natrons durch Rechnung finden konnte, so schien es mir dennoch nothwendig, die Gegenwart desselben auf experimentellem Wege nachzuweisen. Dies gelang mir durch folgende Operation vollkommen.

Ich zerlegte fein geriebenen und geschlämmten Petalit durch Fluorwasserstoffsäure, indem ich nach und nach kleine Portionen dieses Pulvers, die vorher mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt waren, in eine Vorlage von Platin brachte und in diese einen Strom von Fluorwasserstoffgas hineinleitete. Das so behandelte Pulver wurde in eine geräumige Platinschale gespült und mit Schwefelsäure versetzt, darauf das Ganze eingedampft und so lange erhitzt, als sich noch Dämpfe von Kieselfluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure entwickelten. Nach dem Erkalten wurde die trockne Masse mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, und nachdem diese hindängliche Zeit eingewirkt hatte, wurde das Ganze mit kochendem Wasser übergossen, und dann so lange kohlensaures Ammoniak hinzugesetzt, als sich noch ein Niederschlag von Thonerde bildete, worauf das Ganze filtrirt wurde. Die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit, die außer den schwefelsauren Alkalien des Petalits

noch Salmiak und kohlensaures Ammoniak enthielt, wurde zur Trockne abgedampft, darauf die trockne Masse in einen Platiniegel gebracht und geschmolzen.

Das so erhaltene neutrale schwefelsaure Salz wurde nun in warmem Wasser gelöst und in einem Porcellanschälchen auf eine gelind erhitze Kapelle zur Krystallisation gestellt. Nach mehrätigem Stehen hatte sich die ganze innere Wand des Schälchens mit einer Salzhaut überzogen, und auf dem Boden desselben hatten sich einzelne kleine Krystalle gebildet. Die Salzmasse wurde nun vermittelst des Löthrohrs untersucht. Nahm man einen der kleinen Krystalle und bließ ihn mit der Spitze der blauen Flamme an, so wurde diese intensiv gelb gefärbt und der kleine Krystall war demnach schwefelsaures Natron; nahm man dagegen etwas von dem obersten Theile der Salzrinde und bließ es mit der blauen Flamme an, so wurde diese prächtig purpurroth gefärbt, und diese war demnach schwefelsaures Lithion; nahm man eine Probe aus der Mitte der Salzrinde, so gab der Versuch ein zweifelhaftes Resultat.

Hr. Plattner aus Freiberg, rühmlichst bekannt wegen seiner grossen Geschicklichkeit im Löthrohrblasen, hatte, bei seiner Anwesenheit in Berlin, die Güte, meine Versuche mit dem Löthrohr zu prüfen, und dabei fand er sie vollkommen bestätigt.

2,669 Grm. Petalit, auf genannte Weise mit Fluorwasserstoffsäure behandelt, hinterliessen 0,366 Grm. ungeschlossen. Aus den 2,303 zerlegten Grm. wurden 0,396 Grm. Thonerde und 0,354 Grm. an schwefelsaurem Salz erhalten, und in dem letzteren fanden sich 0,239 Grm. Schwefelsäure und 0,115 Grm. Basen. Hieraus das Natron und Lithion berechnet ¹⁾, und den Verlust am Ganzen als Kieselerde angesehen, ergaben sich in der zerlegten Menge Petalit:

1) Nach den Formeln im Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von Liebig und Poggendorff, Bd. I S. 357.

Thonerde	0,396
Natron	0,053
Lithion	0,062
Kieselerde als Verlust	1,792
	2,303

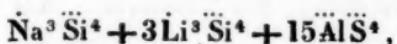
was, auf 100 Th. berechnet, giebt:

	Sauerstoffgehalt.	
Kieselerde	77,812	40,423
Thonerde	17,194	8,030
Lithion	2,692	1,484
Natron	2,302	0,588
	100,000.	

Der Controle wegen stellte ich noch eine Analyse des Petalits mit Fluorwasserstoffsäure an. Von 3,811 Grm. Mineral erhielt ich 0,685 Grm. Thonerde und 0,576 Grm. schwefelsaures Natron-Lithion, was, wenn man für letzteres eine gleiche Zusammensetzung, wie vorhin gefunden, annimmt, und den Verlust wieder als Kieselerde ansieht, für 100 Th. Petalit giebt:

	Sauerstoffgehalt.	
Kieselerde	77,067	40,036
Thonerde	18,000	8,406
Lithion	2,660	1,466
Natron	2,273	0,581
	100,000.	

Diesen Resultaten gemäss lässt sich die Zusammensetzung des Petalit durch folgende Formel ausdrücken:



die berechnete Formel giebt:

Kieselerde	77,95
Thonerde	17,34
Lithion	2,73
Natron	1,98
	100,00

Obwohl diese Formel auf den ersten Anblick ungewöhnlich erscheint, so entbehrt sie jedoch durchaus nicht der Analogie, da wir in mehreren anderen Fossilien (Beryll u. s. w.) ebenfalls ein Verhältniss des Sauerstoffs der Base zu dem der Kieselerde wie 1 : 4 finden. Ausserdem bietet diese Formel noch eine Merkwürdigkeit dar, die vielleicht nur in einem Zufalle, vielleicht aber auch durch eine tiefere Wahrheit begründet ist. Nimmt man nämlich die Zusammensetzung der Kieselerde, statt $\text{Si} + 3\text{O}$, $\text{Si} + 2\text{O}$ an, so verwandelt sich diese Formel in folgende sehr schöne symmetrische, in der sämmtliche Glieder aus zweifach-kieselsauren Verbindungen bestehen:



Fast eben so gut wie die so eben angegebene Formel genügt den Resultaten der Analyse folgende:



die noch deshalb von Interesse ist, weil sie sich von der für den Spodumen ($\text{NaSi}^2 + 3\text{LiSi}^2 + 6\text{AlSi}^2$) nur dadurch unterscheidet, dass in ihr dieselbe Quantität von Thonerde mit noch ein Mal so viel Kieselerde verbunden ist. Ich möchte mich jedoch ungeachtet dieses gegen diese Formel erklären, da die stärkeren Basen Lithion und Natron sich darin auf einer anderen Sättigungsstufe befinden, als die schwächere Basis, die Thonerde. Auf 100 Th. berechnet, giebt sie:

Kieselerde	77,05
Thonerde	18,48
Lithion	2,60
Natron	1,87
	<hr/>
	100,00.

Spodumen von Utö.

Da der Spodumen sich viel häufiger in der Natur findet als der Petalit, so ist er denn auch öfter der Gegenstand der chemischen Untersuchung gewesen. Die genauesten Analysen dieses Fossils röhren von Arfvedson ¹⁾ und Stromeyer ²⁾ her, die ihn folgendermaßen zusammengesetzt fanden:

Kieselerde	66,40	Kieselerde	63,288
Thonerde	25,30	Thonerde	28,776
Lithion	8,85	Lithion	5,626
Eisenoxyd	1,45	Eisenoxyd	0,794
Wasser	0,45	Manganoxyd	0,204
	<hr/>		<hr/>
	102,45	Wasser	0,775
			<hr/>
			99,463.

Die Analysen, denen ich den Spodumen unterworfen, habe ich auf dieselbe Art ausgeführt, die ich bei dem Petalit umständlich beschrieben, und werde daher hier nur die erhaltenen Resultate anführen.

Von 2,716 Grm. Spodumen, mit dem Dreifachen seines Gewichtes an kohlensaurem Natron geschmolzen, wurden erhalten:

Kieselerde	1,766	Grm.
Thonerde	0,724	-
Eisenoxyd	0,038	-

was, auf 100 berechnet, gibt:

1) *Afhandlingar i Kemi, Fysik och Mineralogie*, VI p. 161..

2) Stromeyer's Untersuchungen.

	Sauerstoff.
Kieselerde	65,022
Thonerde	26,656
Eisenoxyd	1,399

Von Kalkerde und Talkerde zeigte sich der Spodumen frei.

3,727 Grm. Spodumen durch Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen, gaben:

Thonerde	1,007
Eisenoxyd	0,012
Schwefelsaures Alkali	0,768.

Das schwefelsaure Alkali zersetzte ich durch essigsauren Baryt, und erhielt dabei 1,529 Grm. schwefelsauren Baryt, was 0,525 Grm. Schwefelsäure entspricht; wonach das Salz in 100 Th. besteht aus:

Schwefelsäure	68,386
Basis	31,614
	<hr/> 100,000.

Da eine weitere Untersuchung dieses Salz als frei von Kali erwies, und da die Zusammensetzung dieses sehr nahe mit der des schwefelsauren Salzes vom Petalit übereinstimmte, so musste dieses eben so wie jenes, außer Lithion, noch Natron enthalten. Um jedoch auch hier die Gegenwart des Natrons auf experimentellem Wege nachzuweisen, behandelte ich 15 Grm. dieses Fossils genau so, wie ich es bei dem Petalit zu eben demselben Zwecke gethan, und hatte denn auch hier das Vergnügen die Gegenwart des Natrons neben Lithion auf das Unzweideutigste nachzuweisen. Hr. Plattner hatte abermals die Güte meine Versuche mit dem Löthrohr einer Controle zu unterwerfen und fand sie vollkommen richtig.

Berechnet man nun die in den 0,768 schwefelsauren Salzes enthaltenen Mengen von Natron und Lithion,

so erhält man: 0,100 Grm. Natron und 0,143 Grm. Lithion. Es sind demnach von 3,727 Spodumen erhalten:

Thonerde	1,007	Grm.
Eisenoxyd	0,014	-
Natron	0,100	-
Lithion	0,143	-
Kieselerde als Verlust	2,463	-
		3,727.

Was für den Spodumen in 100 Th. giebt:

Kieselerde	66,136	34,357
Thonerde	27,024	12,621
Eisenoxyd	0,321	0,098
Lithion	3,836	2,126
Natron	2,683	0,686
	100,000	

und mit der Formel



sehr wohl übereinstimmt, die berechnet giebt:

Kieselerde	65,87
Thonerde	27,49
Lithion	3,86
Natron	2,78
	100,00.

Um mich zu überzeugen, dass die Spodumene von Massachusetts und Tyrol wirklich dieser Species angehören, bestimmte ich in diesen die Kieselerde, Thonerde und das Eisenoxyd.

Spodumen von Sterling in Massachusetts.

1,604 Grm. dieses Spodumens mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, gaben:

Kieselerde	1,047
Thonerde und Eisenoxyd	0,442

oder im Hundert:

Kieselerde	65,247
Thonerde und Eisenoxyd	27,556

Spodumen von Radschinsk bei Sterzing in Tyrol.

1,739 Grm. dieses Spodumens mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, gaben:

Kieselerde	1,149
Thonerde und Eisenoxyd	0,460

oder im Hundert:

Kieselerde	66,027
Thonerde und Eisenoxyd	26,451

wonach es keinem Zweifel unterliegen kann, dass diese beiden Varietäten auch in der chemischen Zusammensetzung mit dem Spodumen von Utö übereinkommen.

XVIII. Ueber die sogenannte Becquerel'sche Kette. Aus einem Schreiben des Hrn. F. C. Henrici.

Harste, bei Göttingen, d. 23. Juni 1839¹⁾.

— Ich beeile mich, Ihnen für Ihre trefflichen Annalen die Ergebnisse einiger Versuche mitzutheilen, welche, wie mir scheint, über den wahren Ursprung des in der sogenannten Becquerel'schen Kette auftretenden elektrischen Stromes keinen Zweifel übrig lassen.

Durch zahlreiche elektroskopische Versuche bekannt geworden einerseits mit der kräftigen Elektricitätserregung zwischen Metallen (namentlich Platin) und vielen mit derselben in Contact kommenden Flüssigkeiten, und andererseits mit der sehr geringen Elektricitätserregung zwischen heterogenen sich berührenden Flüssigkeiten, selbst solchen, die eine bedeutende chemische Wirkung auf einander ausüben, fasste ich Zweifel an der Zuläs-

1) Ein Zufall verspätete den Abdruck dieses Schreibens.

sigkeit der von B. selbst gegebenen und von Andern angenommenen Deutung der Erscheinungen seiner Kette, und sann auf Mittel, die beiden hier in Frage kommenden Flüssigkeiten auf eine jede chemische Action zwischen ihnen ausschliessende Weise *leitend* zu verbinden. Ich kam sogleich auf folgende einfache Weise zum Zweck. In ein Schälchen mit diluirter Salpetersäure wurde das *eine* Platindrahtende, in ein zweites mit diluirter Aetzkalilösung das *andere* Platindrahtende meines Multiplicators getaucht, und die beiden Flüssigkeiten wurden dann durch Berührung mit zwei rein gewaschenen Fingern leitend verbunden. Augenblicklich erfolgte eine kräftige Ablenkung der Nadel in einer Richtung, als wenn positive Elektricität von der Säure in den Multiplicatordraht übergegangen wäre, also in derselben, als wenn beide Flüssigkeiten sich unmittelbar berührt hätten. Die Erscheinung blieb dieselbe, wie oft auch die Finger aus den Flüssigkeiten herausgehoben und wieder in sie eingetaucht werden mochten. Die elektrische Strömung kann in diesem Falle von einer chemischen Action offenbar *nicht* hergeleitet werden.

Ich füllte nun eine U-förmige Glasröhre mit reinem Wasser, dem zur Verstärkung seines Leitungsvermögens einige Tröpfchen Kochsalzlösung zugesetzt worden, und verschloss ihre offenen Enden mit Pstopfen von Hollundermark. Die Glasröhre wurde sodann umgewendet, und jedes Ende derselben in ein besonderes kleines Glas gestellt, von denen das eine Salpetersäure, das andere Aetzkalilösung enthielt, welche Flüssigkeiten also auf eine Weise von einander getrennt waren, daß eine chemische Action zwischen ihnen vor der Hand unmöglich war. In die beiden Gläser wurden darauf Platinstreifen eingesetzt und mit diesen die Enden des Multiplicatordrahts in Berührung gebracht. Die Nadel machte sofort eine kräftige Schwingung in der vorhin bezeichneten Richtung und beruhigte sich bei 52° . An dem Pla-

oder im Hundert:

Kieselerde	65,247
Thonerde und Eisenoxyd	27,556

Spodumen von Radschinsk bei Sterzing in Tyrol.

1,739 Grm. dieses Spodumens mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, gaben:

Kieselerde	1,149
Thonerde und Eisenoxyd	0,460

oder im Hundert:

Kieselerde	66,027
Thonerde und Eisenoxyd	26,451

wonach es keinem Zweifel unterliegen kann, dass diese beiden Varietäten auch in der chemischen Zusammensetzung mit dem Spodumen von Utö übereinkommen.

XVIII. Ueber die sogenannte Becquerel'sche Kette. Aus einem Schreiben des Hrn. F. C. Henrici.

Harste, bei Göttingen, d. 23. Juni 1839¹⁾.

— Ich beeile mich, Ihnen für Ihre trefflichen Annalen die Ergebnisse einiger Versuche mitzutheilen, welche, wie mir scheint, über den wahren Ursprung des in der sogenannten Becquerel'schen Kette auftretenden elektrischen Stromes keinen Zweifel übrig lassen.

Durch zahlreiche elektroskopische Versuche bekannt geworden einerseits mit der kräftigen Elektricitätserregung zwischen Metallen (namentlich Platin) und vielen mit derselben in Contact kommenden Flüssigkeiten, und andererseits mit der sehr geringen Elektricitätserregung zwischen heterogenen sich berührenden Flüssigkeiten, selbst solchen, die eine bedeutende chemische Wirkung auf einander ausüben, fasste ich Zweifel an der Zulässig-

1) Ein Zufall verspätete den Abdruck dieses Schreibens.

P.

sigkeit der von B. selbst gegebenen und von Andern angenommenen Deutung der Erscheinungen seiner Kette, und sann auf Mittel, die beiden hier in Frage kommenden Flüssigkeiten auf eine jede chemische Action zwischen ihnen ausschliessende Weise *leitend* zu verbinden. Ich kam sogleich auf folgende einfache Weise zum Zweck. In ein Schälchen mit diluirter Salpetersäure wurde das *eine* Platindrahtende, in ein zweites mit diluirter Aetzkalilösung das *andere* Platindrahtende meines Multiplicators getaucht, und die beiden Flüssigkeiten wurden dann durch Berührung mit zwei rein gewaschenen Fingern leitend verbunden. Augenblicklich erfolgte eine kräftige Ablenkung der Nadel in einer Richtung, als wenn positive Elektricität von der Säure in den Multiplicatordraht übergegangen wäre, also in derselben, als wenn beide Flüssigkeiten sich unmittelbar berührten hätten. Die Erscheinung blieb dieselbe, wie oft auch die Finger aus den Flüssigkeiten herausgehoben und wieder in sie eingetaucht werden mochten. Die elektrische Strömung kann in diesem Falle von einer chemischen Action offenbar *nicht* hergeleitet werden.

Ich füllte nun eine U-förmige Glasmöhre mit reinem Wasser, dem zur Verstärkung seines Leitungsvermögens einige Tröpfchen Kochsalzlösung zugesetzt worden, und verschloss ihre offenen Enden mit Pstopfen von Hollundermark. Die Glasmöhre wurde sodann umgewendet, und jedes Ende derselben in ein besonderes kleines Glas gestellt, von denen das eine Salpetersäure, das andere Aetzkalilösung enthielt, welche Flüssigkeiten also auf eine Weise von einander getrennt waren, dass eine chemische Action zwischen ihnen vor der Hand unmöglich war. In die beiden Gläser wurden darauf Platinstreifen eingesetzt und mit diesen die Enden des Multiplicatordrahts in Berührung gebracht. Die Nadel machte sofort eine kräftige Schwingung in der vorhin bezeichneten Richtung und beruhigte sich bei 52° . An dem Pla-

tinstreifen in der Kalilösung zeigten sich einige Gasblasen.

Aus der Salpetersäure wurde nun der Platinstreifen herausgenommen, derselbe gereinigt in eine, unten durch einen Markpfropfen verschlossene und mit Aetzkalilösung gefüllte Glasrohre gestellt, diese sodann in die Salpetersäure eingesetzt, und zuletzt wieder das abgehobene Multiplicatordrahtende mit dem Platinstreifen verbunden, nachdem die Kalilösung und die Salpetersäure sich innerhalb des Ppropfens bereits erreicht hatten. Die Multiplicator-nadel machte sogleich eine kleine Schwingung von 3° bis 4° in einer der vorigen entgegengesetzten Richtung, und beruhigte sich bei etwa $\frac{1}{2}^{\circ}$. In diesem Falle fand nun die chemische Verbindung des Kali mit der Salpetersäure statt, während beide Platinstreifen sich in Kalilösung befanden. Ich schließe aus diesen Thatsachen:

- 1) Der elektrische Strom in der Becquerel'schen Kette entspringt zum bei weitem größten Theile aus der Contactwirkung zwischen Platin und Säure einerseits, und zwischen Platin und Alkali andererseits.
- 2) Der Contact zwischen der Säure und dem Alkali erzeugt ebenfalls einen elektrischen Strom, und zwar in einer gleichen Richtung; die Intensität desselben beträgt aber wahrscheinlich nicht 1 Prozent von der Intensität des resultirenden Stroms.
- 3) Der zuerst erwähnte Strom kann nur aus Contactwirkung entspringen. Es wird daher der Contact heterogener elektrischer Leiter überhaupt, und unabhängig von chemischer Action, als die Quelle der galvanischen Ströme, eine dabei etwa auftretende chemische Action aber als etwas hinsichtlich dieses Stromursprungs ganz Indifferentes zu betrachten seyn. Diese Schlüsse werden auf's Entschiedenste dadurch unterstützt, daß Platin durch Be-rührung mit Säuren eine starke positive, mit Alkalien eine negative elektrische Spannung annimmt

Nimmt man zu dem in Rede stehenden Versuche statt der Säuren und Alkalien zwei Salzlösungen, welche das Platin in entgegengesetztem (oder auch nur ungleich stark in gleichem) Sinne elektrisch erregen, und bei deren Zusammentreffen eine Fällung erfolgt, so dass dessen Eintreten sogleich erkannt werden kann, so kann man sich von der Richtigkeit der so eben gezogenen Folgerungen auf's Vollständigste überzeugen. Als zwei dazu sehr geeignete Flüssigkeiten kann ich (unter vielen) Lösungen von salpetersaurem Quecksilber und von Jodkalium bezeichnen. Bei einem damit angestellten Versuche bewirkte der Hauptstrom, in einer mit der starken positiv elektrischen Erregung des Platins durch die erste und der negativ elektrischen Erregung des Platins durch die letztere Flüssigkeit übereinstimmenden Richtung, eine dauernde Ablenkung der Multiplicatornadel von 90° , während der aus dem Contact beider Flüssigkeiten entstehende Strom nur höchst geringe Schwankungen der Nadel in der Nähe des Nullpunkts zu bewirken vermochte, welche sogar eine der ersten entgegengesetzte Stromesrichtung zu verrathen schienen. Eine elektrische Spannung zwischen beiden Flüssigkeiten bei der Berührung habe ich mit Hülfe meines höchst empfindlichen condensirenden Elektroskops nicht mit Sicherheit wahrnehmen können.

**XIX. Ueber Blitze ohne Donner;
com Medicinalrath Dr. Ayrer in Harburg.**

Die von dem Hrn. Dr. Reichenbach im Jahre 1837 gemachte Wahrnehmung (siehe die Annalen der Physik und Chemie, von Poggendorff, Bd. XXXIII S. 531) des in Rede stehenden Gegenstandes interessirte mich

bei der Lectüre dieses Heftes in einem hohen Grade, indem es ein Factum wieder bei mir in Erinnerung brachte, von dem ich während einer längeren Zeit Zeuge war, und welches der Beobachtung an die Seite gesetzt werden kann, die der Hr. Dr. Reichenbach im Juni 1837 im Beiseyn des Hrn. Altgraf Salm und seiner Frau Gemahlin zu machen Gelegenheit gehabt hat.

Bevor ich in meiner Erzählung fortgehe, muß ich gehorsamst bemerken, daß ich zwar ein Schüler von Lichtenberg, und häufig, als geborner Göttinger, in seiner Nähe gewesen bin, daß ich aber in der Sphäre, in der sich dieser berühmte Mann vorzugsweise beschäftigte, jetzt nur als Naturalist auftrete, und daß ich dasjenige, was ich am 18. Juli 1818 Abends gegen 6 Uhr beobachtet habe, hier so einfach, ohne irgend ein Raisonnement darüber zu machen, geben werde, wie ich dasselbe durch einen Zufall zu bemerken die Gelegenheit hatte. Als praktischer Arzt einer kleinen Landstadt wird mir häufig Veranlassung gegeben, ländliche Exursionen zu machen. Gerade auf einer solchen nun, wie gesagt am 18. Juli 1818, nachdem wir des Nachmittags ein sehr starkes Gewitter gehabt hatten, ritt ich Abends zwischen 5 und 6 Uhr über Land, und zwar in der Richtung nach Westen.

Nachdem ich eine kleine halbe Stunde von Harburg entfernt seyn mochte, und eine westlich gelegene Anhöhe erreicht hatte, gewahrte ich einen sehr starken Blitz, der in einer in Westen völlig isolirt stehenden, hoch aufgetürmten, ganz hellen Wolke sich im Zickzack entwickelte. Dabei herrschte eine allgemeine Stille in der Natur, so wie denn auch der ganze Horizont, so weit ich denselben übersehen konnte, von anderen Wolken frei war.

Ich hielt mit dem Pferde still, um die Wolke, welche einen so prachtvollen Gegenstand bildete, theils genauer beobachten zu können, als dies im Forttreiten ge-

schehen konnte, theils aber auch, um mich ferner zu überzeugen, ob sich in der Wolke noch mehrere Blitze entwickeln würden. Dies fand wirklich statt, jedoch nach langen Zwischenräumen; dabei schritt diese grosse Wolke höchst langsam nach Nordwest fort, und in dem Maafse, in welchem dieselbe ihren Zug ruhig und langsam fortsetzte, verkleinerte sich die, wie die Alpen aufgetürmte, helle Masse, und mit ihrer allmälichen Verkleinerung erlöschten die Blitze. Ich verfolgte den Rest der Wolke, so weit mein sehr geübtes und scharfes Auge dies nur vermochte, bis derselbe meinem Gesichtskreise völlig entzogen ward. Was mich besonders dabei in Staunen setzte, war der Umstand, dass nach den Blitzen von mir kein Donner vernommen wurde, wiewohl ich drei Viertelstunden als Zuschauer ruhig auf der Anhöhe hielt, und um mich her Alles in die grösste Stille versunken war. Eine Täuschung in meiner Beobachtung konnte überall nicht statthaben, einmal weil, wie ich schon angeführt habe, eine Todtenstille um mich her herrschte, zweitens weil ich mich auf einer völlig freigelegenen Anhöhe befand, und die helle Wolke, einer approximativen Schätzung der Entfernung nach, von dem Standpunkte auf dem Plateau, woselbst ich mich befand, etwa eine Meile betragen konnte, — eine Entfernung, welche bei so starken, in längeren Pausen sich erneuerten Blitzen gewiss nicht so bedeutend war, um die Donnerschläge nicht zu vernehmen, welche sonst auf die Blitze folgen. Dass ich mich in der Entfernung der Wolke von meinem Standpunkt ab nicht irren konnte, wenn ich gleich diesen Punkt nicht auf eine astronomische Weise darthun kann, geht daraus hervor, dass ich die Entfernung der in der Umgegend von Harburg gelegenen Ortschaften *genau* kenne, und dass ich gerade hier nach den Maafsstab der Entfernung der Wolke berechnete, so wie ich dieselbe oben angegeben habe.

Als Schlussbemerkung zu diesen Zeilen führe ich

noch an, dass der Tag, an welchem ich die eben erzählte Beobachtung gemacht hatte, sehr schwül war, dass wir am Nachmittage ein sehr starkes Gewitter gehabt hatten, und dass ich die weiter oben beschriebene helle Wolke als Nachhut des gegen Abend längst verschwundenen und ebenfalls nach Norden gezogenen starken Gewitters betrachte.

Endlich führe ich an, dass dieser kleine Beitrag zur *Geschichte der Blitze ohne Donner* aus denjenigen Notizen genommen ist, welche ich über solche Materien mache, die, einer Aufmerksamkeit werth, auf einzelne Blätter niedergeschrieben sind, und die beim Durchblättern manchen Genusfs gewähren.

Ich bin wahrlich nicht so eitel oder anmafsend zu glauben, dass die von mir gemachte Beobachtung die Frage: »ob es Blitze ohne Donner gebe?« nun gelöst sey; aber ich bin andererseits auch der Ansicht, dass, wenn man über eine zur Zeit noch im Dunkeln liegenden Materie Licht verbreiten möchte, diess nur auf die Weise geschehen kann, dass mit scharfer und strenger Auswahl und mit Methode eine grosse Anzahl zerstreut liegender, jedoch mit Wahrheitsliebe beobachteter That-sachen zu einem solchen Zweck gesammelt, und dass dieselben dann als Glieder einer Familie mit Vorsicht und Auswahl vereint werden, um durch ein solches Verfahren zu einer endlichen Gewissheit über einen Gegenstand in der Naturlehre zu gelangen, über welchen die Meinungen der Physiker getheilt waren.

XX. *Giebt es Donner ohne Blitze?*

In einer Zusammenstellung der Erfahrungen über Gewitter und Blitzableiter (*Annuaire pour 1838*) führt Hr. Arago zur Beantwortung obiger Frage Folgendes an:

Seneقا versichert, es donnere zuweilen, ohne dass es blitzt (Quaest. nat. lib. II §. 18). Ich schäme mich zu bekennen, für Europa fast auf die Aussage von Seneقا beschränkt zu seyn. Die Donner ohne Blitz haben, ungeachtet des Aufschlusses, den sie für manche Punkte der Theorie geben könnten, die Aufmerksamkeit der Beobachter wenig erregt; ihre Tagebücher erwähnen derselben nie. Uebrigens werden meine Beweisstellen, wo ich sie auch nehmen muss, keinen Zweifel an der Allgemeinheit des Phänomens übrig lassen können.

Im October 1751 schrieb Thibault de Chanvalon, zu Martinique, in sein meteorologisches Tagebuch: »Unter acht Tagen, dass es in diesem Monat donnert, giebt es zwei ohne Blitz.« Im November lese ich: »Gewitter (Tonnerre) an einem einzigen Tage; drei etwas starke Schläge, aber ohne Blitz.«

Am 19. März 1768 brachte zu Cosseir, am rothen Meer, ein heftiger Gewitterschlag Entsetzen unter die Matrosen der kleinen Barke, in welche der Reisende James Bruce sich eingeschiffst hatte; diesem Donnerschlag war kein Blitz vorangegangen.

XXI. Nachtrag zu meiner Notiz über barometrische Höhenmessungen¹); von G. Galle.

Die in der dritten Lieferung von Kupffer's *Observations météorologiques* gegebenen Barometerbeobachtungen von Petersburg, Katharinenburg und Zlatouste für 1837 ergeben für die Höhen von Katharinenburg und Zlatouste über Petersburg, mit Beibehaltung der früheren Bezeichnungen:

1) Siehe S. 58 dieses Bandes.

Katharinenburg über Petersburg.

1837.	Barom. P.	Barom. K.	Temp. d. Luft P.	Temp. d. Luft K.	Diff. d. Temp.	Höhen- differenz
Jan.	336 ^m ,59	326 ^m ,44	- 7 ^o ,5	- 13 ^o ,2	+ 5 ^o ,7	118 ^T ,6
Febr.	340 ,42	329 ,79	- 3 ,3	- 10 ,8	+ 7 ,5	125 ,0
März	336 ,40	327 ,20	- 4 ,2	- 4 ,8	+ 0 ,6	110 ,8
April	340 ,31	328 ,94	+ 1 ,8	- 0 ,5	+ 2 ,3	139 ,2
Mai	337 ,23	326 ,88	+ 7 ,8	+ 8 ,0	- 0 ,2	132 ,4
Juni	336 ,26	325 ,96	+ 10 ,8	+ 13 ,4	- 2 ,6	134 ,7
Juli	336 ,58	325 ,56	+ 11 ,5	+ 13 ,1	- 1 ,6	144 ,3
Aug.	337 ,13	325 ,78	+ 13 ,2	+ 12 ,3	+ 0 ,9	148 ,8
Sept.	338 ,30	326 ,74	+ 8 ,0	+ 5 ,3	+ 2 ,7	146 ,7
Oct.	337 ,68	327 ,56	+ 2 ,3	- 0 ,1	+ 2 ,4	125 ,0
Nov.	337 ,36	331 ,21	+ 1 ,0	- 4 ,0	+ 5 ,0	74 ,6
Dec.	338 ,71	325 ,67	- 6 ,1	- 14 ,7	+ 8 ,6	152 ,1
Mittel	337 ^m ,75	327 ^m ,31	+ 2 ^o ,94	+ 0 ^o ,33	+ 2 ^o ,61	129 ^T ,37

Zlatouste über Petersburg.

1837.	Barom. P.	Barom. Z.	Temp. d. Luft P.	Temp. d. Luft Z.	Diff. d. Temp.	Höhen- differenz
Jan.	336 ^m ,59	323 ^m ,51	- 7 ^o ,5	- 12 ^o ,6	+ 5 ^o ,1	153 ^T ,8
Febr.	340 ,42	326 ,62	- 3 ,3	- 13 ,3	+ 10 ,0	161 ,9
März	336 ,40	324 ,21	- 4 ,2	- 5 ,2	+ 1 ,0	147 ,2
April	340 ,31	325 ,84	+ 1 ,8	- 0 ,7	+ 2 ,5	177 ,9
Mai	337 ,23	324 ,05	+ 7 ,8	+ 8 ,9	- 1 ,1	169 ,7
Juni	336 ,26	323 ,31	+ 10 ,8	+ 12 ,8	- 2 ,0	169 ,9
Juli	336 ,58	323 ,04	+ 11 ,5	+ 12 ,4	- 0 ,9	177 ,8
Aug.	337 ,13	323 ,04	+ 13 ,2	+ 11 ,5	+ 1 ,7	185 ,3
Sept.	338 ,30	324 ,14	+ 8 ,0	+ 5 ,9	+ 2 ,1	180 ,8
Oct.	337 ,68	324 ,70	+ 2 ,3	- 0 ,8	+ 3 ,1	160 ,7
Nov.	337 ,36	328 ,41	+ 1 ,0	- 5 ,8	+ 6 ,8	108 ,5
Dec.	338 ,71	322 ,99	- 6 ,1	- 2 ,3	+ 6 ,2	185 ,3
Mittel	337 ^m ,75	324 ^m ,49	+ 2 ^o ,94	+ 0 ^o ,07	+ 2 ^o ,88	164 ^T ,90

Der Sinn, in welchem die Temperaturdifferenz auf die Höhendifferenz einwirkt, ist also wiederum derselbe, wie der früher bemerkte, nur bei Zlatouste weniger entschieden als bei Katharinenburg.

Um den im vorigen Hefte angedeuteten Grund die-

ser Erscheinung etwas näher auszuführen, nehme ich, nach Kämtz Meteorol. Bd. I S. 231, an, dass die herrschende Windesrichtung für Petersburg wie für Europa überhaupt westlich ist, dass also Petersburg durchschnittlich Seewinde hat, während in Katharinenburg immer Landwinde wehen. Da nun Seewinde im Sommer kälter, im Winter wärmer als Landwinde sind, so wird im Sommer das Barometer von Petersburg gehoben und im Winter herabgedrückt ¹), während es in Katharinenburg unter übrigens gleichen Umständen unverändert bleibt; man hat also die in den obigen Zahlen enthaltene Erscheinung. Beim Caspischen und Schwarzen Meere verdoppelt sich diese Einwirkung, wenn man (wie in dem von Lenz angeführten Falle) sich an den beiden nächsten oder den beiden entferntesten Küsten aufstellt, indem ein über beide Wasserflächen fließender Luftstrom für den einen Beobachter ein Landwind, für den andern ein Seewind ist. Beobachtungen an den beiden *gleichnamigen* Küsten des Caspischen und des Schwarzen Meeres würden zeigen, ob man diese Erklärung gelten lassen kann. — Bei der immer weiteren Ausbreitung an meteorologischen Beobachtungsstationen auf dem russischen Continent darf man hoffen über die Ursachen dieser Anomalieen zu gröserer Gewissheit zu gelangen, da ihre Kenntniß für die Meteorologie wie für die barometrische Höhenmessung in diesen Breiten von gleicher Wichtigkeit ist.

1) Denn nicht die Richtung der Winde an sich bewirkt ihren bekannten Einfluss auf das Barometer, sondern die Verschiedenheit ihrer Temperatur von der am Beobachtungsorte vor ihrer Ankunft herrschenden Temperatur. Daher bewirken (für unsere Gegenden) die Nordwinde nur *im Durchschnitt* ein Steigen, die Südwinde ein Fallen des Barometers.

XXII. Notizen.

1) *Bohrversuche*. — Die glücklichen Erfolge, mit welchen in neuerer Zeit die Bohrversuche theils auf Wasser, theils auf Steinsalz an verschiedenen Orten belohnt worden sind, haben seitdem eben sowohl zur mannigfachen Vervollkommnung der Bohrwerkzeuge als auch zur Unternehmung immer bedeutenderer Arbeiten dieser Art Veranlassung gegeben. Gegenwärtig sind vier Bohrlöcher bekannt, die alle eine Tiefe von über 1400 Par. Fuß erreicht haben.

Das erste ist das zu *Grenelle* bei Paris, von dem schon zu wiederholten Malen in diesen Annalen (Bd. XXXVIII S. 416; Bd. XXXIX S. 588; Bd. XXXXIII S. 46) die Rede war. Es hatte Anfangs Juni 1839 die Tiefe von 466,5 Met. = 1436,1 Par. Fuß erreicht, ohne indess seinen Zweck, Wasser zu liefern, bis dahin erfüllt zu haben. Bei 466 Met. Tiefe war man noch in weißer Kreide; ein halbes Meter tiefer drang man in grüne Kreide ein. (*Compt. rend. T. VIII p. 980.*)

Das zweite ist das, welches die K. Preuß. Bergbehörde auf der Saline *Neusalzwerk*, bei *Rehme*, ein Paar Meilen südwestlich von *Minden*, erbohren lässt. Es besaß am Ende Septembers 1839 eine Tiefe von 1485 Preuß. Fuß = 1434,8 Par. Fuß, und lieferte eine überfließende Soole von 18°,5 R. Temperatur. Das Gelingen dieser Arbeit, die übrigens noch fortgesetzt wird, verdankt man wesentlich den Verbesserungen, die Herr Oberbergrath v. *Oeynhausen* seit Juni 1834 an den Gestängen der Bohrwerkzeuge angebracht hat, und seitdem bei den meisten Unternehmungen dieser Art eingeführt worden sind¹).

1) Eine genaue Beschreibung dieser Verbesserungen findet man in *Karsten's und v. Dechen's Archiv*, Bd. XII S. 73.

Das dritte befindet sich zu *Nowe-Brzesko*, im Königreich Polen, und hatte im Herbst 1838 eine Tiefe von 1585 Poln. Fuß = 1403,8 Par. Fuß.

Das vierte endlich ist zu *Cessingen bei Luxemburg*, wie das vorhergehende, von Hrn. Rost aus Erfurt angelegt, und zwar auf Kosten einer Actien-Gesellschaft zum Behufe der Erbohrung von Steinsalz. Nach einer von Diesem herausgegebenen Broschüre ¹⁾) hatte das Bohrloch am 30. Apr. 1839 eine Tiefe von 534,85 Met. = 1646,50 Par. Fuß.

Von anderweitigen tiefen Bohrlöchern wollen wir nur an das zu *Artern* erinnern, welches, wie schon in diesen Annal. Bd. XXXXII S. 583, erwähnt, in 986 F. Tiefe mit der Auffindung von Steinsalz belohnt ward. Seitdem weiter fortgesetzt, lieferte es im Januar 1838 bei 1000 Fuß Preuss. Tiefe eine Soole von 27,401 Proc. Salz und von 14°,6 bis 15° R. Temperatur (Karsten's und von Dechen's Archiv, Bd. XII S. 96 und 108).

2) *Erdwärme bei Basel*. Prof. P. Merian zu Basel hat das, unweit dieser Stadt, bei der Saline Schweizerhall gemachte Bohrloch benutzt, um mittelst eines Magnus'schen Geothermometers (Ann. Bd. XXII S. 136) die Erdwärme daselbst zu bestimmen. Die Oberfläche des Bodens hat am Bohrloche eine Meereshöhe von ungefähr 800 Par. Fuß. Folgendes sind die Resultate zweier Reihen von Messungen, nach Berichtigung wegen der Zusammenindrückung des Quecksilbers:

Tiefe unter Tage.	Erste Reihe.	Zweite Reihe.
64 Schweiz. Fuß	8°,1 R.	
214 - -	9 ,1 -	9°,2 R.
314 - -	10 ,3 - -	
414 - -	11 ,0 - +	10 ,9 - +

1) Mittheilung über den Bohrversuch zu Cessingen bei Luxemburg von Rost.

Nach Merian's Beobachtungen von 1827 bis 1837 incl. ist die mittlere Lufttemperatur = $7^{\circ},8$ R. Die Temperatur in der grössten Tiefe zu 11° R. angenommen, beträgt also die Zunahme $3^{\circ},2$ R. für 414 Schweiz. Fuß =124 Meter =382 Par. Fuß, d. h.

$0^{\circ},84$ R. für 100 Par. Fuß oder 1° R. für 119 Par. Fuß.

Die Beobachtungen zu Pregny bei Genf (Annalen, Bd. XXXVIII S. 596) geben $0^{\circ},875$ R. Zunahme für 100 Fuß Par. (*Verhandl. der schweiz. naturforsch. Gesellschaft bei ihrer Versamml. in Basel 1838*, S. 72.)

3) *Platzregen in Brüssel*. — Bei dem Regen, der gleich einer Sündfluth am 4. Juni 1839 über einen grossen Theil von Belgien hereinbrach, und das Dorf Burght, bei Vilvorde, fast gänzlich zerstörte, fielen, nach Herrn Quetelet's Beobachtungen, auf die Terasse der Sternwarte zu Brüssel innerhalb 24 Stunden 112,78 Millimet. =50,0 Par. Lin. Wasser. Das ist um so außerordentlicher, als der Regen eigentlich nur drei Stunden, von 9 Uhr bis Mittag, mit Heftigkeit anhielt. Von 1830 bis 1838 incl. fielen zu Brüssel nie mehr als 50,3 Millimet. =22,3 Par. Lin. innerhalb 24 Stunden. (*Compt. rend. T. VIII p. 980.*)

4) *Lanthan*, nicht *Lantan*. — Ueberall ist der Name *Lantan* von *λανθάνειν* abgeleitet, aber dies ist falsch. Hr. Hofr. Marx machte mich darauf aufmerksam, daß es *λανθάνειν* heisst, man also *Lanthan* schreiben müsse, so gut wie man *Lithium* schreibt und nicht *Litium*. (Aus einem Briefe des Hrn. Prof. Otto in Braunschweig.)